



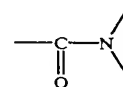
US 20020007022A1

(19) **United States**(12) **Patent Application Publication**
OOSEDO et al.(10) **Pub. No.: US 2002/0007022 A1**(43) **Pub. Date: Jan. 17, 2002**(54) **EPOXY RESIN COMPOSITION FOR
FIBER-REINFORCED COMPOSITE
MATERIAL, PREPREG, AND
FIBER-REINFORCED COMPOSITE
MATERIAL**

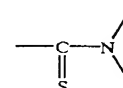
(A) Thermosetting resin

(B) Compound containing one functional group which
can react with thermosetting resin (A) or its curing
agent, and a moiety selected from the following for-
mulae (1) to (4)(76) **Inventors: HIROKI OOSEDO, EHIME (JP);
RYUJI SAWAOKA, EHIME (JP);
SHUNSAKU NODA, EHIME (JP);
NAOMI MIYOSHI, EHIME (JP)**

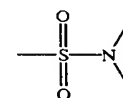
Correspondence Address:

**BARRY E BRETSCHNEIDER
MORRISON & FOERSTER
2000 PENNSYLVANIA AVENUE NW
WASHINGTON, DC 200061888**(*) **Notice:** This is a publication of a continued pros-
ecution application (CPA) filed under 37
CFR 1.53(d).(21) **Appl. No.: 09/319,902**(22) **PCT Filed: Oct. 14, 1998**(86) **PCT No.: PCT/JP98/04650**(30) **Foreign Application Priority Data**Oct. 14, 1997 (JP) 280351/97
Dec. 10, 1997 (JP) 339731/97**Publication Classification**(51) **Int. Cl.⁷ C08G 59/14**
(52) **U.S. Cl. 525/527**(57) **ABSTRACT**In order to realize the objectives stated above, the thermo-
setting resin composition for carbon fiber reinforced com-
posite materials of the present invention chiefly comprises
the following components.

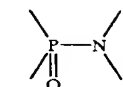
(1)



(2)



(3)



(4)

Furthermore, the present invention also relates to a prepreg
formed by impregnating reinforcing fiber with the aforesaid
resin composition and to carbon fiber reinforced composite
materials comprising reinforcing fiber and a cured aforesaid
thermosetting resin composition.In accordance with the present invention, there can be
obtained a thermosetting resin composition where the adhe-
sion to reinforcing fiber by the cured material and the elastic
modulus of the cured material are excellent, and by using
this resin composition there can be obtained carbon fiber
reinforced composite materials which are excellent in their
0° compressive strength, 90° tensile strength and interlami-
nar shear strength, and which also have outstanding impact
resistance.

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C08L101/00

[12] 发明专利申请公开说明书

C08K 5/20 C08K 5/43

C08K 5/36 C08K 5/5399

C08L 63/00 C08L 67/06

C08F290/06 C08J 5/24

[21] 申请号 98801525.0

[43]公开日 2000 年 1 月 26 日

[11]公开号 CN 1242792A

[22]申请日 1998.10.14 [21]申请号 98801525.0

[30]优先权

[32]1997.10.14 [33]JP [31]280351/97

[32]1997.12.10 [33]JP [31]339731/97

[86]国际申请 PCT/JP98/04650 1998.10.14

[87]国际公布 WO99/19407 日 1999.4.22

[85]进入国家阶段日期 1999.6.14

[71]申请人 东丽株式会社

地址 日本东京

[72]发明人 大背户浩树 泽冈竜治 野田俊作
三好直美

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事
务所

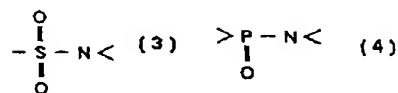
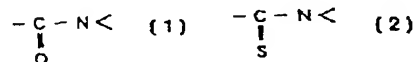
代理人 隋永良

权利要求书 3 页 说明书 48 页 附图页数 2 页

[54]发明名称 纤维强化复合材料用环氧树脂组合物、预
浸料坯及纤维强化复合材料

[57]摘要

本发明的碳纤维强化复合材料用环氧树脂组合物，由以下组份构成。(A)热固性树脂、(B)含有能和(A)的热固性树脂或其硬化剂反应的 1 个官能团及从下式(1)~(4)中选出的部分结构的化合物。而且，本发明涉及一种所述树脂组合物含浸于强化纤维所得的预浸料坯及所述热固性树脂组合物的固化物和强化纤维组成的碳纤维强化复合材料。根据本发明可以制得和固化物的强化纤维粘接性及固化物的弹性模量优良的 热固性树脂组合物，用其可以得到 0°压缩强度、90°拉伸强度、层间剪切强度优良、抗冲击性优良的纤维强化复合材料。



ISSN 1000-8427 4

权 利 要 求 书

1、一种碳纤维强化复合材料用热固性树脂组合物，其特征为：由所述构成组份(A)和相对于构成组份(A)100重量份需要0.5-20重量份的构成组份(B)为主组成，

(A)热固性树脂

(B)含有能和(A)的热固性树脂或其硬化剂反应的 1 个官能团及从下式(1)-(4)中选出的部分结构的化合物，



2、一种如权利要求 7 所述的碳纤维强化复合材料用热固性树脂组合物，其特征为：构成组份(B)的配合量相对于构成组份(A)100重量份为0.5-5重量份。

3、一种如权利要求 1 所述的碳纤维强化复合材料用热固性树脂组合物，其特征为：构成组份(A)为分子内含有多个环氧基的化合物(即环氧树脂)或分子内含有多个聚合性不饱和键的化合物。

4、一种如权利要求 3 所述的碳纤维强化复合材料用热固性树脂组合物，其特征为：构成组份(A)为环氧树脂，而且含有环氧树脂的固化剂(C)。

5、一种如权利要求 4 所述的碳纤维强化复合材料用热固性树脂组合物，其特征为：构成组份(B)为具有通式(1)所示的结构化合物。

6、一种如权利要求 4 所述的碳纤维强化复合材料用热固性树脂组合物



物，该组合物中能和构成组份(B)的环氧树脂或其硬化剂反应的官能团为由羧基、酚羟基、氨基、仲胺结构、巯基、环氧基、与羰基共轭的双键中选出的官能团。

7、一种如权利要求 6 所述的碳纤维强化复合材料用热固性树脂组合物，其特征为：构成组份(B)为分子内含有 1 个由式(5)所示的结构化合物。



8、一种如权利要求 3 所述的碳纤维强化复合材料用热固性树脂组合物，其特征为构成组份(A)为分子内含有多个聚合性不饱和键的化合物，构成组份(B)为分子内含有聚合性不饱和键，而且含有热分解性聚合引发剂(D)。

9、一种如权利要求 8 所述的碳纤维强化复合材料用热固性树脂组合物，其特征为：构成组份(B)为含有通式(1)所示结构的聚合性单体。

10、一种如权利要求 8 所述的碳纤维强化复合材料用热固性树脂组合物，其特征为构成组份(D)为有机过氧化物。

11、一种如权利要求 10 所述的碳纤维强化复合材料用热固性树脂组合物，其特征为含有构成组份(D)的热分解促进剂(E)。

12、一种如权利要求 8 所述的碳纤维强化复合材料用热固性树脂组合物，其特征为构成组份(A)含有多个酯键。

13、一种如权利要求 12 所述的碳纤维强化复合材料用热固性树脂组合物，其特征为构成组份(A)为由不饱和聚酯树脂、乙烯酯树脂及烯丙树脂中选的至少一种。

14、一种如权利要求 8 所述的碳纤维强化复合材料用热固性树脂组合物，其特征为构成组份(B)为分子内含有一个式(5)所示部分结构的化合物。



15、一种如权利要求 8 所述的碳纤维强化复合材料用热固性树脂组合物

物，其特征为含有分子内具有一个聚合性不饱和键，不具有式(1)-(4)任一结构的聚合性单体(F)。

16、一种如权利要求 1 所述的碳纤维强化复合材料用热固性树脂组合物，其特征为固化物的弯曲弹性模量为 3.2GPa 以上。

17、一种如权利要求 1 所述的碳纤维强化复合材料用热固性树脂组合物，其特征为其固化物的伸长度为 8%以上。

18、一种如权利要求 1 所述的碳纤维强化复合材料用热固性树脂组合物，其特征为含有相对于构成组份(A)100 重量份的 1-20 重量份的热塑性树脂。

19、一种如权利要求 18 所述的碳纤维强化复合材料用热固性树脂组合物，其特征为含有具有氢键类官能团的热塑性树脂。

20、一种如权利要求 1 所述的碳纤维强化复合材料用热固性树脂组合物，其特征为在 25℃、0.5Hz 进行动态粘弹性测定而得到的复粘性率为 10000-300000Pa·s。

21、一种如权利要求 1 所述的热固性树脂组合物，其特征为用旋转粘度计测定的在 25℃、60rpm 的粘度为 0.01-1.0Pa·s。

22 一种如权利要求 1-21 所述的热固性树脂组合物含浸于碳纤维而形成的预浸料坯。

23、一种碳纤维强化复合材料，其特征为：由如权利要求 1-21 的任一个所述的热固性树脂组合物的固化物和碳纤维组成。

24、一种如权利要求 23 所述的碳纤维强化复合材料，其特征为：碳纤维强化复合材料单向复合材料的层间剪切强度大于 77.0MPa。

25、一种如权利要求 23 所述的碳纤维强化复合材料，其特征为：碳纤维强化复合材料为单向复合材料的 0°弯曲强度至少为 1700MPa，而且，层间剪切强度大于 77.0MPa。

说 明 书

纤维强化复合材料用环氧树脂组合物、 预浸料坯及纤维强化复合材料

本发明涉及一种适合于体育、航空宇宙、一般产业用的纤维强化复合材料、以及用于得到该复合材料的热固性树脂组合物及预浸料坯。

由强化纤维和基体树脂组成的纤维强化复合材料因其具有特殊的机械特性主要被用于体育用品，另外也被广泛地用于航空宇宙、一般产业。

在其用途中，强化纤维主要有碳纤维、聚芳基酰胺纤维、玻璃纤维等。其中碳纤维由于能够得到比强度、比弹性模量优良的高性能复合材料因而特别重要。

基体树脂可使用热塑性树脂、热固性树脂两种，但由于优选易于向强化纤维含浸的树脂，故多使用热固性树脂。

热固性树脂多使用环氧树脂、分子内含有多个聚合性不饱和键的树脂(乙烯酯树脂、不饱和聚酯树脂等)、酚醛树脂、氰酸酯树脂。

强化纤维复合材料如上所述，为由强化纤维和基体树脂组成的不均一材料，其间的粘接性对其物性有如下所示的重要影响。

强化纤维复合材料一般地和纤维取向相同方向的强度由于反映强化纤维的物性而高，但纤维非取向方向的强度及剪切强度不一定优良，不少情况下成为纤维强化复合材料的性能的瓶颈。

为了提高纤维非取向方向的强度、及剪切强度，提高强化纤维和基体树脂的粘接性是有效的。我们知道，用于提高强化纤维和基体树脂的粘接性的方法有强化纤维的表面处理、例如对玻璃纤维的硅烷耦联剂处理、对碳纤维的电解氧化等方法，但是，关于树脂技术，提高其粘接性的技术还没有有效的方法。特别是对于碳纤维，利用电解氧化提高粘接性由于存在基于和纤维强度降低的权衡界限，所以期盼除此之外的提高粘接性的方法，现在还没有发现有效的方法。



此之外的提高粘接性的方法，现在还没有发现有效的方法。

美国专利 4873309 号说明书公开了(a)含有溴的环氧树脂、(b)其硬化剂、(c)至少含有 1 个乙烯不饱和键的单体组成的树脂组合物。这里，(c)的具体例也叙述有苯乙烯或甲基丙烯酸甲酯、丙烯腈、乙酸乙烯酯等其它的多个一般的单体，同时有丙烯酰胺及其衍生物，另外与其无关的碳纤维。在该发明中(c)的功能为用于低粘度化的稀释剂，特定量的丙烯酰胺或其衍生物和碳纤维的组合也完全没有显示在其组合相对于碳纤维和其它的一般的单体的组合显示明显的粘接性提高或弹性模量提高的效果这方面有所不同，和本发明的思想无关。另外该发明(c)为了低粘度化而被比较大量地添加，这与在本发明中构成要素(B)比较少量地加入有所不同。

一方面，在美国专利 4230766 号说明书中所述将含有热固性树脂和乙烯基吡咯烷酮的组合物含浸于碳纤维，通过光照射进行部分硬化，其后加热硬化而得到纤维强化复合材料。但是，在该例中所述乙烯基吡咯烷酮的添加量过大，也完全没有通过添加特定量而不损失其它的物理特性，显示提高粘接性或弹性模量的显著效果的记载。

本发明的目的在于提供一种纤维强化复合材料用热塑性树脂组合物，其固化物为与强化纤维、特别与碳纤维具有优良粘接性，及利用该组合物的预浸料坯、进而用其得到的各种物性优良的碳纤维强化复合材料。

本发明的碳纤维强化复合材料用热固性树脂组合物为了达到所述目的由以下构成组份组成。

(A)热固性树脂

(B)含有能和(A)的热固性树脂或其硬化剂反应的 1 个官能团及从下式(1)-(4)中选出的部分结构的化合物。





而且，本发明的预浸料坯为所述树脂组合物含浸于强化纤维而形成，本发明的碳纤维强化复合材料为所述热固性树脂组合物的固化物和强化纤维组成的碳纤维强化复合材料。

图1为聚合物网络示意图。

图2显示由卷绕装置卷曲碳纤维股丝的状态。

图3显示用于制造单向复合材料的装置。

符号说明

1: 与热固性树脂或其硬化剂反应的官能团

2: 用式(1)-(4)任一个表示的部分结构

3: 聚合物网络 4: 滚筒(drum)

5: 脱模纸 6: 碳纤维股丝

7: 粘接剂 8: 断开处

9: 碳纤维片材 10: 固定夹头

11: 可动夹头 12: 螺杆

13: 旋钮 14: 下模具

15: 隔板 16: 下模具

所谓本发明的纤维强化复合材料用环氧树脂组合物的构成组份(A)的热固性树脂为受热硬化、即能给出具有受热反应而形成网络结构的聚合体的前体。热固性树脂的具体例可列出：环氧树脂、分子内具有多个聚合性不饱和键的树脂(乙烯酯树脂、不饱和聚酯树脂、邻苯二甲酸二烯丙基酯树脂、马来酰亚胺树脂)、酚醛树脂、氰酸酯树脂、三聚氰胺树脂、尿素树脂、聚氨酯树脂、苯并噁嗪树脂、噁唑树脂等。

其中环氧树脂、乙烯酯树脂、不饱和聚酯树脂适于一般用途。酚

醛树脂适用于具有难燃性要求的、例如建筑材料、航空器内装饰材料。氰酸酯树脂、马来酰亚胺树脂适用于有耐热要求的例如人造卫星用结构材料。

构成组份(B)为含有能和(A)的热固性树脂或其硬化剂反应的 1 个官能团及从下式(1)-(4)中选出的部分结构的化合物。



式(1)-(4)所示的结构也可以是具有更复杂结构的一部分，例如具有通式(1)所示的酰胺键的化合物的典型的化合物为羧酸酰胺，除此之外也可以是在环的一部分上具有酰胺键，或更复杂的结构，例如酰亚胺、尿烷、尿素、缩二脲、己内酰脲(海因)、羧酸酐、羟肟酸、氨基脲、缩氨基脲等结构的物质。

构成组份(B)为用于提高和强化纤维的粘接性而配合的化合物。构成组份(B)因为和热固性树脂或其硬化剂反应，硬化的基体树脂为具有从通式(1)-(4)选择的结构的物质。

从通式(1)-(4)选择的结构和强化纤维强烈地相互作用，提高粘接性。其有效的相互作用有以下两种。

第 1 为氢键。在强化纤维表面存在 OH 或 NH 等结构的官能团时有效。

第 2 为偶极间的电引力。从通式(1)-(4)选择的结构为强的永久偶极。由永久偶极产生诱导偶极，在两者之间产生电引力。偶极间的电引力，对于如碳纤维一类表面官能团少，现有没有有效地提高粘接性



的方法的强化纤维特别重要。

从通式(1)-(4)选择的结构由于和强化纤维有效地相互作用，需要和强化纤维表面接触。为此，构成组份(B)具有 1 个能和热固性树脂或其硬化剂反应的官能团。热固性树脂或其硬化剂具有多个能和其硬化剂反应的官能团时，从通式(1)-(4)选择的结构易存在与网络结构内部，难于和强化纤维表面接触(图 1A)，具有 1 个能反应的官能团时，从通式(1)-(4)选择的结构不被局限于网络，易于和强化纤维表面接触(图 1B)

能和构成组份(B)热固性树脂或其硬化剂反应的官能团根据热固性树脂选择，优选对于主反应的热固性树脂的反应、或热固性树脂和其硬化剂的反应具有相对缓的反应性。这时构成组份(B)在反应初期的消耗速度小，硬化反应的后期成为主反应，其结果在网络聚合物的末端部分多存在从通式(1)-(4)选择的结构。用少的添加量易得到大的效果。

而且构成组份(B)的配合不仅提高粘接性，对提高热固性树脂组合物的固化物的弹性模量也有效果。可以认为这是因为从通式(1)-(4)选择的结构和存在于固化物中的 OH 或 NH 等结构形成强的氢键，阻碍分子运动的缘故。

用于本发明的纤维强化复合材料用热固性树脂组合物的热固性树脂优选使用环氧树脂。所谓环氧树脂是指在分子内含有 2 个以上的环氧基的化合物。

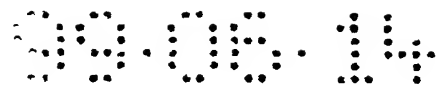
具体地说，可使用由多醇得到的缩水甘油醚、具有多个活泼氢的胺得到的缩水甘油胺、由多羧酸得到的缩水甘油酯或使分子内含有多个双键的化合物氧化而得到的聚环氧化物等。

缩水甘油醚的具体例可列举以下物质。

首先，由双酚 A 得到的双酚 A 型环氧树脂。由双酚 F 得到的双酚 F 型环氧树脂。由双酚 S 得到的双酚 S 型环氧树脂。由四溴双酚 A 得到的四溴双酚 A 型环氧树脂等的双酚 A 型环氧树脂。双酚 A 型环氧树脂的市售品可列举如下：“埃皮科特”(Epikote) 825(环氧当量 172-178)、“埃皮科特” 828(环氧当量 184-194)、“埃皮科特” 834(环氧当量



230-270)、“埃皮科特”1001(环氧当量 450-500)、“埃皮科特”1002(环氧当量 600-700)、“埃皮科特”1003(环氧当量 670-770)、“埃皮科特”1004(环氧当量 875-975)、“埃皮科特”1007(环氧当量 1750-2200)、“埃皮科特”1009(环氧当量 2400-3300)、“埃皮科特”1010(环氧当量 3000-5000)(以上为油化 Shell 环氧(株)制、“埃坡多特”(エポト-ト) YD-128(环氧当量 184-194)、“埃坡多特”YD-011(环氧当量 450-500)、“埃坡多特”YD-014(环氧当量 900-1000)、“埃坡多特”YD-017(环氧当量 1750-2100)、“埃坡多特”YD-019(环氧当量 2400-3000)、“埃坡多特”YD-022(环氧当量 4000-6000)(以上为东都化成(株)制)、“埃皮科龙”エピクロン 840(环氧当量 180-190)、“埃皮科龙”850(环氧当量 184-194)、“埃皮科龙”830(环氧当量 165-185)、“埃皮科龙”1050(环氧当量 450-500)、“埃皮科龙”3050(环氧当量 740-860)、“埃皮科龙”HM-101(环氧当量 3200-3900)(以上为大日本油墨化学工业(株)制)、“苏米埃坡”(スミエボキシ)ELA-128(环氧当量 184-194、住友化学(株)制)、DER331(环氧当量 182-192、陶氏化学公司制)等。双酚 F 型环氧树脂的市售品可列举为：“埃皮科特”806(环氧当量 160-170)、“埃皮科特”807(环氧当量 160-1750)、“埃皮科特”E4002P(环氧当量 610)、“埃皮科特”E4003P(环氧当量 800)、“埃皮科特”E4004P(环氧当量 930)、“埃皮科特”E4007P(环氧当量 2060)、“埃皮科特”E4009P(环氧当量 3030)、“埃皮科特”E4010P(环氧当量 4400)(以上为油化 Shell 环氧(株)制)、“埃皮科龙”830(环氧当量 165-180 大日本油墨化学工业(株)制)、“埃坡多特”YDF-2001(环氧当量 450-500)、“埃坡多特”YDF-2004(环氧当量 900-1000)(以上为东都化成(株)制)。双酚 S 型环氧树脂的市售品可列举为：“デナコール”EX-251(ナガセ化成工业制、环氧当量 189)。四溴双酚 A 型环氧树脂的市售品可列举为：“埃皮科特”5050(以上为油化 Shell 环氧制环氧当量 380-410)、“埃皮科龙”152(大日本油墨化学工业制环氧当量 340-380)、“苏米埃坡”ESB-400T(住友化学制、环氧当量 380-420、)、“埃坡多特”YBD-360(东都化成制、环氧当量 350-370)。



另外，可列出由苯酚或烷基苯酚、卤代苯酚等酚衍生物得到的酚醛清漆缩水甘油醚的酚醛清漆型环氧树脂。酚醛清漆型环氧树脂的市售品可列出如下：“埃皮科特” 152(环氧当量 172-179)、“埃坡科特” 154(环氧当量 176-181)(以上为油化 Shell 环氧(株)制)、DER438(环氧当量 176-181、陶氏化学公司制)、Araldite EPN1138(环氧当量 176-181、Ciba 公司制)、Araldite EPN1139(环氧当量 172-179、Ciba 公司制)、“埃坡多特” YCPN-702(环氧当量 200-230 东都化成制)、BREN-105(环氧当量 262-278 日本化药(株)制)。

另外也可列出如下：间苯二酚缩水甘油醚的“デナコール” EX-201(ナガセ化成工业制、环氧当量 118)、对苯二酚缩水甘油醚的デナコール EX203(ナガセ化成工业制、环氧当量 112)、4, 4'-二羟基-3, 3', 5, 5'-四甲基联苯二缩水甘油醚的“埃皮科特” YX4000(油化 Shell 环氧制、环氧当量 180-192)1, 6-二羟基萘的二缩水甘油醚的“埃皮科龙” HP-4032H(大日本油墨化学工业制、环氧当量 250) 9, 9-双(4-羟基苯)芴的二缩水甘油醚的 EPON HPT 树脂 1079(Shell 公司制、环氧当量 250-260)、三(对羟基苯基)甲烷的三缩水甘油醚的 TACTIX742(陶氏化学制、环氧当量 150-157)、四(对羟基苯基)乙烷的四缩水甘油醚的“埃皮科特” 1031S(油化 Shell 环氧(株)制、环氧当量 196)、甘油的三缩水甘油醚的デナコール(EX-314 ナガセ化成工业制、环氧当量 145)、季戊四醇的四缩水甘油醚的デナコール EX-411(ナガセ化成工业制、环氧当量 231)双酚 A 型环氧树脂和 2 官能团异氰酸酯反应得到的噁唑烷酮型环氧树脂的 XAC 4151(旭 Ciba 社制、环氧当量 412)、XAC4152(旭 Ciba 社制、环氧当量 338)等。

缩水甘油胺的具体例可列出如下：二缩水甘油苯胺、四缩水甘油二胺二苯甲烷的“苏米埃坡” ELM434(住友化学制、环氧当量 110-130)、四缩水甘油基间苯二甲基二胺的 TETRAD-X(三菱瓦斯化学制、环氧当量 90-105)等。

而且，兼有缩水甘油醚和缩水甘油胺的两种结构的环氧树脂可列出如下：三缩水甘油基-间氨基苯酚的“苏米埃坡” ELM120(环氧当量

118、住友化学制)、及三缩水甘油基-对氨基苯酚的“Araldite” MY0510 (Ciba-Geigy 制、环氧当量 94-107)。

缩水甘油酯的具体例可列出如下：邻苯二甲酸二缩水甘油酯、对苯二甲酸二缩水甘油酯、二聚酸二缩水甘油酯等。

另外，具有除此之外的缩水甘油基的环氧树脂可列出三缩水甘油基异氰酸酯。

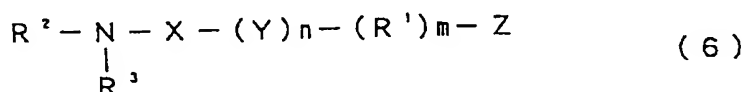
使分子内具有多个双键的化合物氧化得到的多环氧化物可列出具有环氧环己环的环氧树脂，具体例可列出：联合碳化物公司的 ERL-4206(环氧当量 70-74)、ERL-4221(环氧当量 131-143)、ERL-4234(环氧当量 133-154)等。而且也可列出环氧化大豆油等。

环氧树脂可和硬化剂组合使用。硬化剂可列出如下：4, 4'-二氨基二苯基甲烷、4, 4'-二氨基二苯基甲砒、3, 3'-二氨基二苯基甲砒、间苯二胺、如间苯二甲基二胺类、如间苯二胺具有活泼氢的芳香族胺、二乙撑三胺、三乙撑四胺、异佛尔酮二胺、双(胺甲基)降冰片烷、双(4-氨基环己基)甲烷、如聚乙烯亚胺的二聚体酸酯类的具有活泼氢的脂肪族胺、使环氧化合物、丙烯腈、苯酚和甲醛、硫脲等化合物在具有这些活泼氢的胺上反应得到的改性胺、二甲基苯胺、二甲基苄胺、2, 4, 6-三(二甲氨基甲基)苯酚或 1-取代咪唑类没有活泼氢的叔胺、二氟基二酰胺、四甲基胍、如六氢化邻苯二甲酸酐、四氢邻苯二甲酸酐、甲基六氢化邻苯二甲酸酐、甲基桥亚甲基四氢邻苯二甲酸酐类的羧酸酐类、如己二酰肼或萘二羧酸酰肼的多羧酸酰肼、酚醛清漆树脂类的多酚化合物、如硫代乙醇酸和多醇的酯一类的聚硫醇、三氟化硼乙基胺配体类的路易斯酸配体、芳香族铈等。

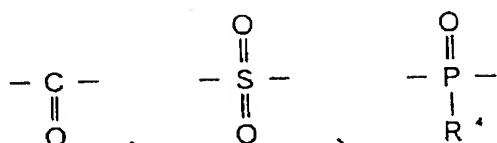
在这些硬化剂中为了提高硬化活性可以配合适当的硬化助剂。优选的例子有将 3-苯基-1, 1-二甲基尿素、3-(3, 4-二氯苯基)-1, 1-二甲基尿素(DCMU)、3-(3-氯-4-甲基苯)-1, 1-二甲基尿素、2, 4-双(3, 3-二甲氨基胍基)甲苯类尿素衍生物作为硬化助剂配合于二氟二酰胺中、将叔胺作为硬化助剂配合于羧酸酐或酚醛清漆树脂中等。在作为硬化助剂使用的化合物中，即使单独使用也多具有使环氧树脂硬化的能力。

构成组份(A)为环氧树脂时, 在构成组份(B)上作为能和(A)或其硬化剂反应的官能团优选以下物质。能和环氧树脂反应的官能团可列出如下: 羧基、酚性羟基、氨基、仲胺结构、巯基、环氧基等。

具有从羧基、酚性羟基、氨基、仲胺结构、巯基、环氧基中选出的一个基团的化合物可使用通式(6)或(7)表示。



(这里 X 表示

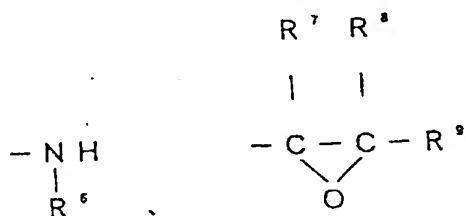


中的任一个, R^4 表示烷基或芳基。

Y 表示 $-O-$ 、 $-NR^5-$ 中的任一个, R^5 表示烷基或芳基, n 表示 0 或 1。

R^1 表示由烃衍生的 2 价基团, m 表示 0 或 1。

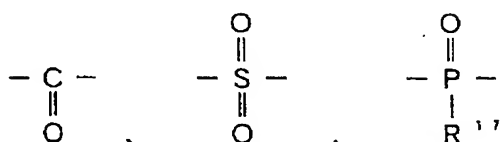
Z 表示羧基、酚性羟基、氨基、巯基



中的任一个, R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 表示氢、烷基、芳基中的任一个。

R^2 表示氢、烷基、芳基中的任一个, R^3 表示氢、烷基、芳基、 $-WR^{10}$ 、 $-W-OR^{11}$ 、 $-W-NR^{12}R^{13}$ 中的任一个, R^{10} 、 R^{11} 表示烷基或芳基, R^{12} 、 R^{13} 表示氢、烷基、芳基中的任一个, W 表示 $-CO-$ 或 $-SO_2-$ 。

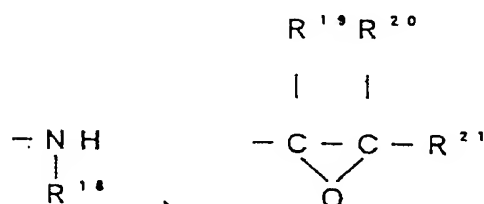
所述的烷基、芳基、及 R^1 也可以具有从烷基、芳基、卤素、烷氧基中选出的取代基。而且， R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^5 、 R^6 中任两个都可以形成环。)



中的任一个， R^{17} 表示烷基或芳基，n 表示 0 或 1。

R^{14} 表示由烃衍生的 2 价基团，m 表示 0 或 1。

Z 表示羧基、酚性羟基、氨基、巯基



中的任一个， R^{18} 、 R^{19} 、 R^{20} 、 R^{21} 表示氢、烷基、芳基中的任一个。

R^{15} 表示烷基或芳基， R^{16} 表示氢、烷基、芳基、酰基中的任一个，

所述的烷基或芳基及 R^{14} 也可以具有从烷基、芳基、卤素、烷氧基中选出的取代基。而且， R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{18} 中任两个都可以形成环。)

具有一个羧基，用通式(6)表示的化合物的具体例可列出：草氨酸、丁二酸一酰胺、2-(苯氧甲酰氧基)丙酸、5-乙内酰脲乙酸等。

具有一个羧基，用通式(7)表示的化合物的具体例可列出：N-乙酰甘氨酸、N-乙酰丙氨酸、4-乙酰氨基苯甲酸、N-乙酰氨基葡萄糖、4-乙酰氨基丁酸、6-乙酰氨基己酸、马尿酸、焦谷氨酸、N-对甲苯磺酰基甘氨酸、N-二甲基亚磷酰基甘氨酸等。

具有一个酚性羟基，用通式(6)表示的化合物的具体例可列出：水杨酰胺、4-羟基苯酰胺、4-羟基苯基乙酰胺等。

具有一个酚性羟基，用通式(7)表示的化合物的具体例可列出：4-



羟基乙酰替苯胺、3-羟基乙酰替苯胺、N-乙酰酪胺等。

具有一个氨基，用通式(6)表示的化合物的具体例可列出：4-氨基苯酰胺、3-氨基苯甲酰胺、4-氨基丁酰胺、6-氨基己酰胺、3-氨基邻苯二酰亚胺、4-氨基邻苯二酰亚胺、磺胺、1-丁基-3-磺胺酰基尿素、アシユラム、ファストレッド ITR ベ-ス、FGL ベ-ス、2-氨基-N-乙基-N-苯基苯磺酰胺等。

具有一个氨基，用通式(7)表示的化合物的具体例可列出：4'-氨基乙酰替苯胺、4'-氨基-N-甲基乙酰替苯胺、3'-氨基丙酰替苯胺等。

具有一个仲胺结构，用通式(6)表示的化合物的具体例可列出：吡啶甲酰胺(nipecotamide)、N,N 二乙基吡啶甲酰胺、异吡啶甲酰胺等。

具有一个仲胺结构，用通式(7)表示的化合物的具体例可列出：1-乙酰吡啶、1-对甲苯磺酰基吡啶等。

具有一个巯基，用通式(7)表示的化合物的具体例可列出：4-乙酰氨基苯硫酚、N-(2-巯基乙基)乙酰胺等。

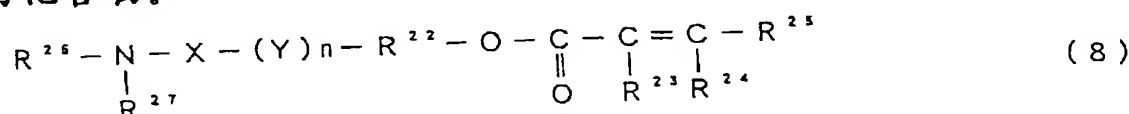
具有一个环氧基，用通式(6)表示的化合物的具体例可列出：缩水甘油酰胺、N-苯基缩水甘油酰胺、N,N-二乙基缩水甘油酰胺、N-甲氧基甲基缩水甘油酰胺、N-羟基甲基缩水甘油酰胺、2, 3-环氧-3-甲基丁基酰胺、2, 3-环氧基-2-甲基丙酰胺、9, 10-环氧基硬脂酰胺等。

具有一个环氧基，用通式(7)表示的化合物的具体例可列出：N-缩水甘油邻苯二酰亚胺等。

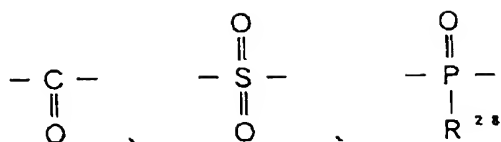
用通式(6)或(7)表示的化合物之外，具有一个氨基的化合物。可列出：酰肼类，具体地可列出：乙酰酰肼、苯酰肼、3-氨基硫代氰酸、苯磺酰肼等。

能和硬化剂反应的官能团可列出和羧基共轭的双键。和羧基共轭的双键和硬化剂中的氨基或巯基进行迈克尔加成反应。

具有一个和羧基共轭的双键的化合物可以使用通式(8)或(9)表示的化合物。



(这里 X 表示



中的任一个, R^{28} 表示烷基或芳基。

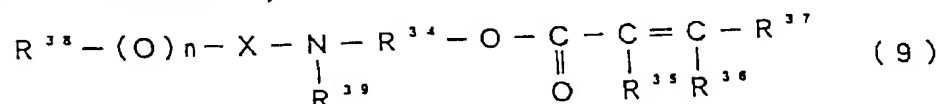
Y 表示 —O— 、 $\text{—NR}^{29}\text{—}$ 中的任一个, R^{29} 表示烷基或芳基。n 表示 0 或 1。

R^{22} 表示由烃衍生的 2 价基团。

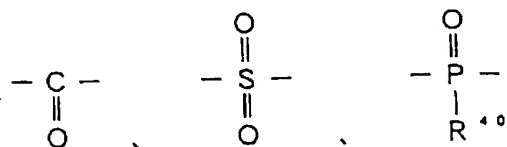
R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 表示氢、烷基、芳基中的任一个。

R^{26} 表示氢、烷基、芳基中的任一个。 R^{27} 表示氢、烷基、芳基(苄基) —WR^{30} 、 —W—OR^{31} 、 $\text{W—NR}^{32}\text{R}^{33}$ 中的任一个。 R^{30} 、 R^{31} 表示烷基或芳基, R^{32} 、 R^{33} 表示氢、烷基、芳基中的任一个, W 表示 —CO— 或 $\text{—SO}_2\text{—}$ 。

所述烷基、芳基及 R^{18} 也可以具有从烷基、芳基、卤素、烷氧基中选出的取代基。而且, R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 、 R^{26} 、 R^{27} 、 R^{29} 中的任意两个也可以形成环。)



(这里 X 表示



中的任一个, R^{40} 表示烷基或芳基, n 表示 0 或 1。

R^{34} 表示由烃衍生的 2 价基团。

R^{35} 、 R^{36} 、 R^{37} 表示氢、烷基、芳基中的任一个。

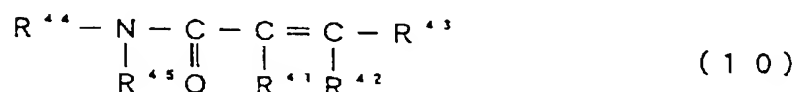
R^{38} 表示烷基、芳基中的任一个。 R^{39} 表示氢、烷基、芳基、酰基中的任一个。

所述烷基、芳基及 R^{34} 也可以具有从烷基、芳基、卤素、烷氧基中选出的取代基。而且, R^{34} 、 R^{35} 、 R^{36} 、 R^{37} 、 R^{38} 、 R^{39} 中的任意两个可以形成环。)

而且, 具有一个和羧基共轭的双键的化合物与双键共轭的羧基也可以和通式(1)的结构羧基相同。即, 也可以具有式(5)所示的部分结构。



作为具有式(5)所示的部分结构的化合物, 可以使用通式(10)表示的化合物。



(这里, R^{41} 、 R^{42} 、 R^{43} 表示氢、烷基、芳基中的任一个。

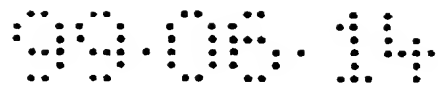
R^{44} 表示氢、烷基、芳基中的任一个。 R^{45} 表示氢、烷基、芳基、酰基、 $-WR^{46}$ 、 $-W-OR^{47}$ 、 $-W-NR^{48}R^{49}$ 中的任一个, R^{46} 、 R^{47} 表示烷基或芳基, R^{48} 、 R^{49} 表示氢、烷基、芳基中的任一个, W 表示 $-CO-$ 或 $-SO_2-$ 。

所述烷基、芳基也可以具有从烷基、芳基、卤素、烷氧基中选出的取代基。而且, R^{41} 、 R^{42} 、 R^{43} 、 R^{44} 、 R^{45} 中的任意两个可以形成环。)

具有式(5)所示的部分结构的化合物可以使用将马来酰亚胺及烷基或芳基作为取代基的马来酰亚胺衍生物。

通式(8)所示的化合物的具体例可以列出: 甲基丙烯酸 2-(苯基氨基甲酰氧基)乙基酯、2-(甲基丙烯酰氧基)丙酰胺、甲基丙烯酸 2-(苯酰脲)乙基酯、乳酸酰胺丙烯酸酯、乳酸酰胺甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸 2-(二甲基硫代氨基甲酰氧基)乙基酯、2-(甲苯磺酰氨基甲酰氧基)乙基甲基丙烯酸酯等。

通式(9)所示的化合物的具体例可以列出: 甲基丙烯酸 2-(甲氧羰氨基)乙基酯、甲基丙烯酸 2-(苯氧基羰氨基)乙基酯等。



不饱和聚酯树脂为市售纯品或用苯乙烯稀释的溶液。

市售的纯品可以使用“Atlac” 382E “Dion” 6694G、“Atlac” 711A(ライヒホ-ルドケミカルズ(株)制)、苯乙烯溶液可以使用“ユピカ” 5524p(日本ユピカ(株)制)、“ポリライト” FG-104(大日本油墨化学工业(株)制)、“エスタ-” R2110(三井东压化学(株)制)、“エポラック” G-110AL(日本触媒(株)制)、“マ-ル” P503(武田药品工业(株)制)、“リゴラック” 1557(昭和高分子(株)制)、“ポリセツト” 6120(日立化成工业(株)制)。

具有酯键的构成组分(A)的第二具体例为乙烯酯树脂。所谓的乙烯酯树脂可以使用在具有多个环氧基的化合物(环氧树脂)中加成具有聚合性不饱和键的单羧酸而得到的酯化合物。

乙烯酯树脂的原料的环氧树脂使用双酚 A 二缩水甘油醚、四溴双酚 A 二缩水甘油醚、间苯二酚二缩水甘油醚、酚醛清漆缩水甘油醚、邻苯二酸二缩水甘油酯、四缩水甘油-间苯二胺等。

具有乙烯酯树脂的原料的聚合性不饱和键的单羧酸可使用丙烯酸、甲基丙烯酸。

乙烯酯树脂的另外的合成方法已知也可在多酚或胺化合物中使缩水甘油丙烯酸酯或缩水甘油甲基丙烯酸酯反应。例如使缩水甘油甲基丙烯酸酯在双酚 A 上反应,可得到和双酚 A 缩水甘油醚和甲基丙烯酸酯的反应物相同的生成物。

乙烯酯树脂为市售的纯品或用苯乙烯稀释的溶液。以双酚 A 缩水甘油醚为原料的乙烯酯可使用纯品“环氧酯”(エポキシエステル)3000A、“环氧酯” 3000M、(共荣社化学(株)制)。苯乙烯溶液可以使用“リボキシ” R-803(昭和高分子(株)制)、“ネオボ-ル” 8250(日本ユピカ(株)制)、“エスタ-” H6700(三井东压化学(株)制)、“DERAKANE” 411-45(DOW PLASTICS 制)。

酚醛清漆的缩水甘油醚为原料的乙烯酯的苯乙烯溶液可以使用“リボキシ” H-600(昭和高分子(株)制)、“ネオボ-ル” 8411(日本ユピカ(株)制)、“エスタ-” H8100(三井东压化学(株)制)。

“DERAKANE” 470-300(DOW PLASTICS 制).

四溴双酚 A 缩水甘油醚为原料的乙烯酯的苯乙烯溶液可以使用“リボキシ” S-510(昭和高分子(株)制)、“ネオボ-ル” 8190(日本エビカ(株)制)、“DERAKANE” 510A-40(DOW PLASTICS 制).

具有酯键的构成组分(A)的第三具体例为烯丙树脂。所谓的烯丙树脂为多羧酸的烯丙酯或其低聚物。多羧酸可以使用邻苯二甲酸、间苯二甲酸、四溴邻苯二甲酸等。邻苯二甲酸二烯丙酯、间苯二甲酸二烯丙酯由大阪曹达(株)市售。

除此之外具有酯键的构成组分(A)也可以使用 1, 6-己二醇二丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯等。

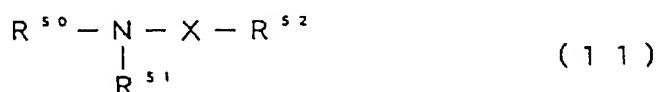
而且不具有酯键的构成组分(A)可以使用三烯丙基异氰酸酯、二烯基苯等。

构成组分(A)为分子内具有多个聚合性不饱和键的化合物的情况, 构成组分(B)可以使用分子内具有 1 个聚合性不饱和键及一个以上由式(1)-(4)选出的部分结构的化合物。

所述的构成组分(B)优选使用具有式(5)所示结构的化合物。

具有式(5)所示结构的化合物可以使用通式(10)所示的化合物及马来酰亚胺及烷基或芳基作为取代基的马来酰亚胺衍生物。

所述构成组分(B)也可以使用通式(8)、(9)、(11)所示的化合物。



(这里 X 表示 $\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ -C- \\ | \\ \text{O} \end{array}$ 、 $\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ -S- \\ || \\ \text{O} \end{array}$ 、 $\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ -P- \\ | \\ R^{53} \end{array}$ 中的任一个, R^{53} 表示烷基或芳基。

R^{50} 表示链烯基。

R^{51} 表示氢、烷基、芳基、 $-WR^{54}$ 、 $-W-OR^{55}$ 、 $-WNR^{56}R^{57}$ 中的任

一个, R^{54} 、 R^{55} 表示烷基或芳基, R^{56} 、 R^{57} 表示氢、烷基、芳基中的任一个, W 表示 -CO- 或 -SO₂-。

R^{52} 表示烷基、芳基、-OR⁵⁸、-NR⁵⁹R⁶⁰ 中的任一个, R^{58} 表示烷基、芳基, R^{59} 表示氢、烷基、芳基, R^{60} 表示氢、烷基、芳基、-VR⁶¹、-V-OR⁶²、-V-NR⁶³R⁶⁴ 中的任一个, R^{61} 、 R^{62} 表示烷基或芳基, 表示氢、烷基、芳基, R^{63} 、 R^{64} 表示氢、烷基、芳基中的任一个, V 表示 -CO- 或 -SO₂-。

所述烷基、芳基、亚烷基也可以具有从烷基、芳基、卤素、烷氧基中选出的取代基。而且, R^{50} 、 R^{51} 、 R^{52} 中的任意两个也可以形成环。)

而且, 通式(11)所示的化合物的具体例可列举出: N-烯丙基乙酰胺、N-丙基苯甲酰胺、N-乙烯基吡咯烷酮、N-烯丙基琥珀酰亚胺、烯丙基尿素、1-烯丙基-3-苯基尿素、1-烯丙基海因、烯丙基氨基甲酸苯酯、烯丙基硫脲、N-烯丙基甲苯磺酰胺、甲烷亚磺酸烯丙酰胺等。

所述的构成组分(B)另外可以使用苯基氨基甲酸烯丙酯、丙烯醛缩氨基脲等。

构成组分(A)为分子内具有多个聚合性不饱和键的化合物时, 本发明的纤维强化复合材料用热固性树脂组合物可含有构成组分(F), 即分子内具有一个聚合性不饱和键, 和构成组分(B)不同, 即不具有从式(1)-(4)选出的结构的聚合性单体。所述构成组分(F)为调整粘度的有用组份。所述构成组分(F)的具体例可使用苯乙烯、乙烯基甲苯、氯化苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸丁酯等。在这些中优选使用苯乙烯。

使用构成组分(F)时的热固性树脂组合物的构成组分(A)、(B)、(E)的优选配合比如下:

$$(A)/[(A)+(B)+(F)]=0.3-0.8$$

$$(B)/[(A)+(B)+(F)]=0.05-0.4$$

$$(E)/[(A)+(B)+(F)]=0-0.6$$

构成组分(A)为分子内具有多个聚合性不饱和键的化合物时, 本发明的纤维强化复合材料用热固性树脂组合物含有构成组分(D)既热

分解性聚合引发剂。这种引发剂具有由热反应而分解产生自由基、引发聚合构成组分(A)、(B)、(F)自由基聚合的功能。所述构成组分(D)优选使用有机过氧化物。这里所述的有机过氧化物为具有氧-氧键的有机化合物。

所述的有机过氧化物可用如下：例如，过氧化苯甲酰、甲基乙基酮过氧化物、环己酮过氧化物、乙酰乙酸甲酯过氧化物、乙酰丙酮过氧化物、过氧化异丙苯酚、二异丙苯基过氧化物、1, 1-双(过氧化叔丁基)-3, 3, 5-三甲基环己烷、双(4-叔丁基环己基)过氧化二碳酸酯、过氧化苯甲酸叔丁酯、过氧化苯甲酸叔丁酯、叔丁基过氧化物特戊酸酯、叔丁基过氧化物-2-乙基乙酸酯、过氧化叔丁醇等。

所述的构成组分(D)除所述的有机过氧化物以外也可以使用偶氮二异丁腈、2, 2-偶氮双(4-甲氧基-2, 4-二甲基戊腈)等偶氮化合物。

本发明的热固性树脂组合物在含有所述的构成组分(D)的同时，也可含是其促进剂的构成组分(E)。该构成组分(E)不是必要的成分，但当有该构成组分(E)共存时，与单独使用相比构成组分(E)的分解速度大大地提高。例如欲使热固性树脂组合物在 80℃ 以下的温度硬化时，在热稳定性比较好的构成组分(D)和构成组分(E)共同使用时的配方中是有用的。

所述的构成组分(E)优选使用例如钴盐，具体为：环烷酸钴、辛酸钴、硬脂酸钴等。

在本发明的热固性树脂组合物中也可以配合用于控制构成组分(E)的促进作用的促进助剂。所述的促进助剂可以使用乙酰丙酮、N,N-二甲基乙酰乙酰胺、双甲酮、二苯甲酰甲烷、2-乙酰环戊酮、乙酰乙酸乙酯、等类的 1, 3 二羰基化合物、二甲基苯胺类的芳香族叔胺、三苯基膦、金属(钙、锶、钡、锰等)羧酸盐。

构成组分(A)为分子内具有多个聚合性不饱和键的化合物时，为了使本发明的热固性树脂组合物提高其储藏稳定性或可用时间也可以配合阻聚剂。所述的阻聚剂可以使用：例如对苯醌、2, 5-二苯基-对苯醌、对苯二醌、叔丁基对苯二酚、三甲基对苯二酚、2, 5-二-叔丁基对苯二

酚、对叔丁基邻苯二酚、叔丁基羟基苯甲醚(BHA)、二-叔丁基羟基苯(BHT)等。

构成组分(A)也可以使用苯酚醛树脂。酚醛树脂优选使用具有羟基的酚醛树脂,即可溶酚醛树脂。这种情况,构成组分(B)优选使用具有从(1)-(4)选出的结构作为取代基的苯酚衍生物。这种情况,具有羟基的苯环相当于和可溶酚醛树脂反应的官能团。具体的可以使用如下:水杨酰胺、4-羟基苯甲酰胺、4-羟基苯基乙酰胺、4-羟基乙酰替苯胺、3-羟基乙酰替苯胺、N-乙酰蜜胺等。

在本发明的热固性树脂组合物中可以配合任意成分的高分子化合物、有机或无机粒子、染料、表面活性剂、脱模剂、蜡等其它成分。

作为高分子化合物,适用热塑性树脂。通过配合热塑性树脂增强树脂粘度控制或预浸料坯的处理控制或改善基体树脂和强化纤维的粘接性的效果。

这里所用的热塑性树脂特别优选具有能有望实现改善和本发明目的的强化纤维的粘接性协同效果的氢键性官能团的热塑性树脂。

氢键性官能团可列举出:醇羟基、酰胺键、磺酰基等。

具有醇羟基的热塑性树脂可以列举出:聚乙烯缩甲醛或聚乙烯缩丁醛类的聚乙烯缩醛树脂、聚乙烯醇、苯氧树脂,具有酰胺键的热塑性树脂可以列举出:聚酰胺、聚酰亚胺,具有磺酰基的热塑性树脂可以列举出:聚砒。聚酰胺、聚酰亚胺及聚砒也可在主链上具有醚键、羰基等官能团。聚酰胺也可以在酰氨基的氮原子上具有取代基。

列举可溶于环氧树脂、具有氢键性官能团的热塑性树脂的市售品,聚乙烯缩醛树脂可以列举出:“デンカブチラル”及“デンカホルマル” (电气化学工业株式会社制)、“ビニレック” (窒素(チッソ)株式会社制)、苯氧树脂可以列举出:“UCAR”PKHP(联合碳化物公司制)、聚酰胺树脂可列出:“マクロメルト” (ヘンケル白水株式会社制)、“阿米纶”(アミラン)CM4000(东丽株式会社制)、聚酰亚胺可以列举出:“ウルテル”(通用电气公司制)“Matrimid” 5218(Ciba 公司制);聚砒可以列出:“Victrex”(三井东压化学株式会社制)、“UDEL”



(联合碳化物公司制)。

含有热塑性树脂的情况下，相对热固性树脂(A)100 重量组分优选含有热塑性树脂 1-20 重量组分，可得到具有适当的粘弹性、良好物性的复合材料。

配合于本发明的热固性树脂组合物中的有机粒子可使用橡胶粒子及热塑性树脂粒子。这些粒子具有提高树脂韧性、提高纤维强化复合材料的抗冲击性的效果。

橡胶粒子优选使用交联橡胶粒子、及交联橡胶粒子表面接枝聚合异类聚合单体的芯/壳型橡胶粒子。

市售的交联橡胶粒子可列出：羧基改性的丁二烯丙烯腈共聚体的交联物组成的 XER-91(日本合成橡胶工业制)、丙烯酸橡胶微粒子组成的 CX-MN 系列(日本触媒制)、YR-500 系列(东都化成制)等。

市售的芯/壳型橡胶粒子可以列举：例如，丁二烯·甲基丙烯酸烷基酯·苯乙烯共聚物组成的“Paraloid” EXL-2655(吴羽化学工业制)、丙烯酸酯·甲基丙烯酸酯共聚物组成的“スタフイロイド” AC-3355、TR-2122(武田药品工业制)、丙烯酸丁酯·甲基丙烯酸甲酯共聚物组成的“PARALOID” EXL-2611、EXL-3387(Rohm & Haas 公司制)等。

热塑性树脂粒子优选使用聚酰胺或聚酰亚胺粒子。市售聚酰胺粒子可列出：东丽制 SP-500、ATOCHM 公司制“オルガソ-ル”。

无机粒子可配合二氧化硅、氧化铝、蒙脱石、合成云母等。这些无机粒子主要用于流改性控制即用于赋予高粘度化或塑性或摇变性。

有机及无机粒子也可为着色而配合。

为了提高纤维强化复合材料的 0 度压缩强度、90 度拉伸强度，在提高树脂和强化纤维间的粘接性的同时，树脂组合物的固化物优选弹性模量高、拉伸强度大的。固化物的弯曲弹性模量优选 3.2GPa 以上，更优选 3.5GPa 以上。固化物的拉伸强度优选 8%以上，更优选 10%以上。

用于本发明的纤维强化复合材料的强化纤维可使用碳纤维，也可以和玻璃纤维、芳香聚酰胺纤维、硼纤维、氧化铝纤维、碳化硅纤维



等共同两种以上混合而使用。但是，为了得到更轻、更高耐久性的成型品，优选以碳纤维为主体。为了制造更轻的高尔夫球竿、钓鱼竿等体育用品，欲利用少量的材料使制品得到足够的刚性，优选将弹性模量高的碳纤维用于预浸料坯。这样的碳纤维的弹性模量优选 200GPa 以上、更优选 210-800Gpa。

制造本发明的纤维强化复合材料可使用各种公知的方法。

适合于制造高尔夫球竿、钓鱼竿、球拍等体育用品或航空器、人造卫星的部分材料的方法，先制成将环氧树脂组合物含浸于强化纤维的预浸料坯，使之层叠、加热硬化而得到纤维强化复合材料。

用于预浸料坯的强化纤维的形态或排列不特别限定，例如可使用全部拉向一个方向的长纤维、纤维束、织物、垫子、针织物、线绳等。

预浸料坯的制造方法可利用将热固性树脂组合物溶解于甲基乙基酮、甲醇等溶剂而低粘度化、使之含浸的湿法和通过加热而低粘度化、使之含浸的热熔法等方法制造。

湿法是将强化纤维浸渍于热固性树脂组合物溶液后取出，利用烘箱等使溶剂蒸发而得到预浸料坯。

热熔法是将通过加热而低粘度化的环氧树脂组合物直接含浸于强化纤维中，或首先制成将环氧树脂组合物包覆于脱模纸等上的膜，然后，从强化纤维的两侧或单侧重叠该膜，通过加热加压制成含浸树脂的预浸料坯。热熔胶粘剂法由于在预浸料坯中不残留溶剂，因此是优选的。

使用预浸料坯(预浸处理)的复合材料的成型，可通过将预浸料坯层叠后，在层叠物上边施加压力边使树脂加热硬化等方法制造。

施加热及压力的方法采用压制成型法、高压釜成型法、填充成型法(packing)、包封带(wrapping tape)法、内压成型法等，特别对于体育用品优选采用包封法、内压成型法等。

包封带法为将预浸料坯卷在心轴等的芯材上而成型为圆筒状物的方法，适合制造高尔夫球竿、钓鱼竿等棒状物。具体为：将预浸料坯卷在心轴上为固定预浸料坯及施压，将由热塑性树脂膜组成的包封带

卷在预浸料坯的外侧，在烘箱中使树脂加热硬化后，去掉芯材而得到圆筒状成型体。

另外，内压成型法为将热塑性树脂的管材等的内压施加体上卷有预浸料坯的预成型压片置于模具中，然后，将高压气体导入内压给予体而加压，同时，加热模具的方法。适合成型高尔夫球竿、球棒、网球或羽毛球等球拍类的复杂形状物。

本发明的热固性树脂组合物使用于预浸料坯时，低粘度时，保持预浸料坯的形态困难，另外不能得到适当的粘着性。另外，高粘度时，25℃、0.5Hz 下进行动态粘弹性测定时的复粘性率优选 10000-300000Pa·s，更优选 50000-300000Pa·s。

而且，不使用预浸料坯直接将本发明的热固性树脂组合物含浸于强化纤维后加热硬化的方法也可以利用。例如：手铺叠法、长丝卷绕法(filament winding)、ブルト-ルシヨン法、复合材料液态成型法等成型法制造纤维强化复合材料。在这些方法中，可以使用直接使用热固性树脂组合物而调和的方法。

复合材料液态成型法为在强化纤维形成的料坯中注入液体状的热固性树脂组合物而制造纤维强化复合材料的方法。由于可成型复杂形状的部分材料，生产性也好，是产业上重要的成型方法。复合材料液态成型法中包含有 RTM 法、SRIM 法、VaRTM 法、SCRIMP 法等。

将复合材料液态成型法用于本发明的热固性树脂组合物时，优选低粘度。粘度高时，注入时间花费过长，生产性降低。另外，注入时间花费过长，在注入过程中由于热反应树脂的粘度增加而失去流动性，不能成型。在测定这样的低粘度树脂的粘度时，适合适用旋转粘度计。具体为：在使用旋转粘度计测定的 25℃、60rpm 的粘度为 0.01-1.0Pa.s、更优选 0.01-0.7Pa.s。

另外，将复合材料液态成型法用于本发明的热固性树脂组合物时，牛顿流体是理想的，优选表观粘度剪切速度依赖性小的。另外，优选表观粘度的剪切速度历史的依赖性、即摇变性也小的。优选不含有提高其摇变性的煅制二氧化硅或蒙脱石、碳黑等粒子。表观粘度对



剪切速度或其历史具有显著依赖性的树脂在向预浸料坯中含浸时，花费时间，易产生未浸渍部分。关于表观粘度的剪切速度的依赖性，利用旋转粘度计在 6rpm 下测定的表观粘度和在 60rpm 下测定的表观粘度的比优选 2.0 以下，更优选 1.4 以下。

另外，长丝卷绕法或手工铺叠法中多在室温含浸，所以同样利用旋转粘度计测定的 25℃、60rpm 的粘度优选 0.01-1.0Pa·s,更优选 0.01-0.7Pa·s。

本发明的纤维强化复合材料由于强化纤维和基体树脂的粘接性优良，所以如下所述，具有各种优良的机械特性。

本发明的纤维强化复合材料具有使用连续纤维的单向纤维强化复合材料的优良的 0°拉伸强度。该效果在基体树脂的延伸度高时显著。这是由于具有防止局部的纤维断裂引起的微小裂纹的传递的效果。

本发明的纤维强化复合材料具有使用连续纤维的单向纤维强化复合材料的优良的 0°压缩强度及 0°弯曲强度。该效果在基体树脂的弹性模量高时显著。这是由于具有防止强化纤维的欧拉纵向弯曲(オイラ-座屈)效果。

本发明的纤维强化复合材料具有使用连续纤维的单向纤维强化复合材料的优良的 90°拉伸强度及 90°弯曲强度。该效果在基体树脂的延伸率高时显著。这是由于具有防止强化纤维和基体树脂的剥离的效果。

本发明的纤维强化复合材料具有优良的剪切强度、例如，层间剪切强度、面内剪切强度。这是由于具有防止强化纤维和基体树脂的剥离的效果。由于同样的理由，用端口挠曲(End Notched Flexure)法测定的 mode II 层间韧性也是优良的。

本发明的纤维强化复合材料在单向纤维强化复合材料以外的构成、或短纤维强化时一般都具有优良的拉伸、压缩、弯曲、剪切强度。

在体育用品或一般产业用品方面，多使用中空圆筒状复合材料，对此，具有显著的扭曲强度或压坏强度。

将短纤维作为强化纤维的纤维强化复合材料时，不仅改善强度，

也具有改善刚性的效果。

本发明的纤维强化复合材料还具有优良的抗冲击性、例如恰贝冲击值或冲击后压缩强度(CAI)。

本发明的纤维强化复合材料在体育用品方面适用于：高尔夫球竿、钓鱼竿、网球、羽毛球、壁球等的球拍、曲棍球等的球棍、雪杖等。

在宇宙航空方面，适用于：航空器一级结构材料(主翼、尾翼、横梁(floor beam))、二级结构材料(风门、カウル、发动机罩、外壳、内装饰材料等)、火箭发动机箱、人造卫星用结构材料等。

在一般产业方面，适用于：汽车、船舶、火车等移动体的结构材料、驱动轴、片簧、网扇叶片、压力容器、飞轮、造纸用辊、土木、建筑材料(屋顶材料、电缆、加强筋、辅助加强材料)等。

实施例

下面通过实施例详细地说明本发明。

实施例 1-11、比较例 1-7 中树脂粘弹性、树脂固化物的物性测定、预浸料坯的制造、单向复合材料的制作、单向复合材料的物性测定、圆筒复合材料的制作、圆筒复合材料的物性测定利用以下方法进行。另外，机械物性的测定都在温度 23℃、相对湿度 50%的环境下进行。

(1)树脂动态粘弹性的测定

利用レオメトリックス科技公司的粘弹测定仪求得频率 0.5 Hz、温度 25℃时的复粘性率 η^0 。

(2)树脂固化物的物性测定

A 拉伸长度的测定

将树脂组合物加热到 80℃注入模型中，用 135℃的热风干燥机加热硬化 2 小时制成 2mm 厚的树脂硬化板。然后，根据 JIS-K7203 从树脂硬化板中切出小型 1(1/2)号试验片，求得拉伸长度。

B 弯曲弹性模量的测定

从和 A 同样制成的树脂硬化板上切出宽 10mm、长 60mm 的试验

片，用试验速度 2.5mm、支点间距离 32mm 进行 3 点弯曲试验，根据 JIS-K7113 求得弯曲弹性模量。

(3)预浸料坯的制作

利用逆挤胶滚筒将树脂组合物涂在脱模纸上，制成树脂薄膜。然后，在片状单向排列的碳纤维“トレカ” T800HB-12K-40B(东丽(株)制)上沿碳纤维的两面重叠 2 片树脂薄膜，经加热加压使其含浸树脂组合物，制成碳纤维目付 125g/m^2 、树脂重量百分率 24% 的单向的预浸料坯。

(4)单向复合材料的制作

使单向预浸料坯按相同的强化纤维方向层叠预定片数，在高压釜中利用温度 135°C 、压力 290Pa 加热加压 2 小时使之硬化，制成单向复合材料。

(5)单向复合材料的物性测定

A 0° 压缩强度的测定

从使单向的预浸料坯层叠 11 片得到的单向复合材料中根据 ASTM D690 制成宽 2.7mm、长 79.4mm 的试验片，测定 0° 压缩强度。

B. 90° 拉伸强度、 90° 拉伸长度的测定

从使单向的预浸料坯折叠 22 片得到的单向复合材料中根据 ASTM D3039 制成宽 225.4mm、长 38.1mm 的试验片，进行拉伸试验，测定 90° 拉伸强度、 90° 拉伸长度。

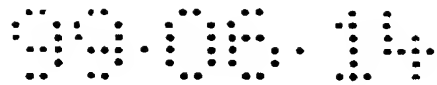
C. 0° 层间剪切强度(ILSS)的测定

从使单向的预浸料坯折叠 22 片得到的单向复合材料中根据 ASTM D2344 制成宽 6.4mm、长 14mm 的试验片，进行三点弯曲试验测定拉伸试验，测定 0° 层间剪切强度(ILSS)。

(6)圆筒复合材料的制作

通过下述(a)-(e)的操作，对于圆筒轴方向具有 $[O_3/\pm 45_3]$ 的层叠结构，制成内径 6.3mm 及 10mm 的 2 种圆筒复合材料。铁芯使用直径 6.3mm 及 10mm(均长 1000mm)的不锈钢制圆棒。

(a)在单向预浸料坯上按纤维的方向相对于铁芯轴成 45° 的方向，



对于直径 6.3mm 的铁芯切出长 800mm×宽 68mm、对于直径 10mm 的铁芯切出长 800mm×宽 103mm 的长方形 2 片。使这两片纤维方向相互交叉、而且在横方向相分开粘贴在一起，对直径 6.3mm 的铁芯分开 10mm、对直径 10mm 的铁芯为 16mm(相应于铁芯半周长)。

(b)使预浸料坯的纵方向和铁芯轴方向呈一致而将预浸料坯卷在铁芯上，铁芯先经过对粘上的预浸料坯的脱模处理。

(c)之后，以纤维方向为纵向，将预浸料坯对直径 6.3mm 的铁芯切出长 800mm×宽 77mm、直径 10mm 的铁芯切成长 800mm×宽 112mm 的长方形的片，使预浸料坯的纵向和铁芯轴方向一致，将预浸料坯卷起。

(d) 卷起包封带(耐热膜带)在硬化炉中 130℃加热 2 小时成型。

(e) 成型后，拔出铁芯，除去包封带而得到圆筒复合材料。

(7) 圆筒复合材料的物性测定

A. 弯曲破坏负重的测定

利用内径 10mm 的圆筒复合材料，根据[高尔夫俱乐部用球竿的认定标准及其标准确认方法](制品安全协会编，通商产业大臣承认 5 产第 2087 号，1993 年)上所述的 3 点弯曲试验方法测定弯曲破坏负重。支点间距离设为 300mm。试验速度设为 5mm。

B. 扭曲强度的测定

从内径 10mm 的圆筒复合材料切出长 400mm 的试验片，根据[高尔夫俱乐部用球竿的认定标准及其标准确认方法](制品安全协会编、通商产业大臣承认 5 产第 2087 号、1993 年)上所述方法进行扭曲强度试验。试验片测试长度设定为 300mm、在试验片两端 50mm 用固定夹具固定。扭曲强度由下式计算。

扭曲强度(N·m·deg) = 破坏转矩(N·m) × 破坏时的拧角(deg)

C. 压坏负重的测定

从内径 10mm 的圆筒复合材料切出长 15mm 的试验片，介由不锈钢平板对圆筒的半径方向施加压缩负重而破坏，将破坏时的负重设定为压坏负重。试验速度设为 5mm/分。

D.恰贝抗冲击吸收能力的测定

除将圆筒复合材料用于试验片之外根据 JIS-K077 所述的方法进行恰贝抗冲击试验。从内径 6.3mm 的圆筒复合材料切出长 90mm 的试验片，在支点间距离 40mm、锤振动向上角 135°、秤量 300kg·cm 从和圆筒轴方向垂直的方向给予冲击，测定吸收能。

下面，对实施例、比较例进行说明。实施例、比较例中所述的份数均表示重量份。实施例、比较例归纳示于表 1 及表 2。

实施例 1

构成组份(B)显示使用 N,N-二甲基丙酰胺的例子。

用捏合机混合下述原料而得到树脂组合物。

双酚 A 型环氧树脂	40 份
(“埃皮科特” 828、油化 Shell 环氧(株)制)	
双酚 A 型环氧树脂	40 份
(“埃皮科特” 1001、油化 Shell 环氧(株)制)	
溴化双酚 A 型环氧树脂	10 份
(“埃皮科龙” 152、大日本油墨化学(株)制)	
四缩水甘油二胺二苯基甲烷	10 份
(“苏米埃坡” ELM434、住友化学工业(株)制)	
二氯基二酰胺	5 份
(DICY7、油化 Shell 环氧(株)制)	
3-(3, 4-二氯苯)-1, 1-二甲基尿素	3 份
(DCMU99、保土谷化学工业(株)制)	
N,N-二甲基丙烯酰胺)	5 份
(株)(兴人制)	
聚乙烯缩甲醛	7 份
(“ビニレック” K、窒素(株)制)	

利用该树脂组合物按所述的方法制成树脂固化物、单向的复合材料、圆筒复合材料，测定其物性。测定结果示于表 1。

实施例 2

用捏合机混合下述原料得到树脂组合物。

双酚 A 型环氧树脂	40 份
(“埃皮科特” 828、油化 Shell 环氧(株)制)	
双酚 A 型环氧树脂	40 份
(“埃皮科特” 1001、油化 Shell 环氧(株)制)	
溴化双酚 A 型环氧树脂	10 份
(“埃皮科龙” 152、大日本油墨化学(株)制)	
四缩水甘油二胺二苯基甲烷	10 份
(“苏米埃坡” ELM434、住友化学工业(株)制)	
二氯基二酰胺	5 份
(DICY7、油化 Shell 环氧(株)制)	
3-(3, 4-二氯苯)-1, 1-二甲基尿素	3 份
(DCMU99、保土谷化学工业(株)制)	
N,N-二甲基丙烯酰胺)	3 份
(株)(兴人制)	
聚乙烯缩甲醛	7 份
(“ビニレック” K、窒素(株)制)	

利用该树脂组合物，按所述的方法制成树脂固化物、单向的复合材料、圆筒复合材料，测定其物性。测定结果示于表 1。

实施例 3

用捏合机混合下述原料得到树脂组合物。

双酚 A 型环氧树脂	40 份
(“埃皮科特” 828、油化 Shell 环氧(株)制)	
双酚 A 型环氧树脂	40 份
(“埃皮科特” 1001、油化 Shell 环氧(株)制)	
溴化双酚 A 型环氧树脂	10 份
(“埃皮科龙” 152、大日本油墨化学(株)制)	
四缩水甘油二胺二苯基甲烷	10 份
(“苏米埃坡” ELM434、住友化学工业(株)制)	

二氯基二酰胺	5 份
(DICY7、油化 Shell 环氧(株)制)	
3-(3, 4-二氯苯)-1, 1-二甲基尿素	3 份
(DCMU99、保土谷化学工业(株)制)	
N,N-二甲基丙烯酰胺	2 份
(株)(兴人制)	
聚乙烯缩甲醛	7 份
(“ビニレック” K、室素(株)制)	

利用该树脂组合物，按所述的方法制成树脂固化物、单向的复合材料、圆筒复合材料，测定其物性。测定结果示于表 1。

比较例 1

显示利用由从实施例 1-3 的树脂组合物中除去构成组份(C)的成分组成的树脂组合物的例子。

用捏合机混合下述原料得到树脂组合物。

双酚 A 型环氧树脂	40 份
(“埃皮科特” 828、油化 Shell 环氧(株)制)	
双酚 A 型环氧树脂	40 份
(“埃皮科特” 1001、油化 Shell 环氧(株)制)	
溴化双酚 A 型环氧树脂	10 份
(“埃皮科龙” 152、大日本油墨化学(株)制)	
四缩水甘油二胺二苯基甲烷	10 份
(“苏米埃坡” ELM434、住友化学工业(株)制)	
二氯基二酰胺	5 份
(DICY7、油化 Shell 环氧(株)制)	
3-(3, 4-二氯苯)-1, 1-二甲基尿素	3 份
(DCMU99、保土谷化学工业(株)制)	
聚乙烯缩甲醛	7 份
(“ビニレック” K、室素(株)制)	

利用该树脂组合物，按所述的方法制成树脂固化物、单向的复合

材料、圓筒复合材料，测定其物性。测定结果示于表 1。单向复合材料的 0°压缩强度、90°拉伸强度、90°拉伸长度、0°层间剪切强度、圓筒复合材料的弯曲破坏负重、拧强、压坏负荷、恰贝冲击吸收能量均比实施例 1-3 差。

比较例 2

显示不用实施例 1-3 的构成组份(B)，使用含有不具有和环氧树脂或硬化剂反应的官能团的酰胺键的化合物(N-辛基吡咯烷酮)的例子。

用捏合机混合下述原料得到树脂组合物。

双酚 A 型环氧树脂 (“埃皮科特” 828、油化 Shell 环氧(株)制)	40 份
双酚 A 型环氧树脂 (“埃皮科特” 1001、油化 Shell 环氧(株)制)	40 份
溴化双酚 A 型环氧树脂 (“埃皮科龙” 152、大日本油墨化学(株)制)	10 份
四缩水甘油二胺二苯基甲烷 (“苏米埃坡” ELM434、住友化学工业(株)制)	10 份
二氯基二酰胺 (DICY7、油化 Shell 环氧(株)制)	5 份
3-(3, 4-二氯苯)-1, 1-二甲基尿素 (DCMU99、保土谷化学工业(株)制)	3 份
N-辛基吡咯烷酮 (Aldrich 化学公司制)	5 份
聚乙烯缩甲醛 (“ビニレック” K、窒素(株)制)	7 份

利用该树脂组合物，按所述的方法制成树脂固化物、单向的复合材料，测定其物性。测定结果示于表 1。树脂固化物的弯曲弹性模量、拉伸强度、单向的复合材料的 0°压缩强度、90°拉伸强度、90°拉伸长度、0°层间剪切强度、圓筒复合材料的弯曲破坏负重、拧强、压坏负荷、恰贝冲击吸收能量均比实施例 1-3 差。

表 1

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	比较例 1	比较例 2
构成组份(A)					
“埃皮科特” 828	40	40	40	40	40
“埃皮科特” 1001	40	40	40	40	40
“埃皮科特” 152	10	10	10	10	10
“苏米埃坡” ELM434	10	10	10	10	10
“埃皮科特” YX4000H	—	—	—	—	—
构成组份(B)					
二氨基二酰胺	5	5	5	5	5
(固化助剂)					
3-(3,4-二氯苯基)-1,1-二甲基尿素	3	3	3	3	3
构成组份(C)					
N,N-二甲基丙烯酰胺	5	3	2	—	—
丙烯酰胺	—	—	—	—	—
丙烯酰吗啉	—	—	—	—	—
N-羟基甲基丙烯酰胺	—	—	—	—	—
N-缩水甘油基邻苯二酰亚胺	—	—	—	—	—
对羟基苯基乙酰胺	—	—	—	—	—
含有不具有反应性官能团的酰胺键的化合物					
N-辛基吡咯烷酮	—	—	—	—	5
热塑性树脂(聚乙烯缩甲醛)					
“ビニレック” K	7	7	7	7	7
树脂的复粘性率(Pa·s)	1.2×10^4	1.0×10^5	1.9×10^4	2.7×10^5	5.3×10^4
树脂固化物的物性					
弯曲弹性模量(GPa)	3.6	3.5	3.4	3.2	3.0
拉伸长度(%)	10.0	10.5	10.3	10.5	5.3
单向复合材料的物性					
0°压缩强度(MPa)	1890	1870	1840	1760	1620
90°拉伸强度(MPa)	90	87	85	81	58
90°拉伸长度(%)	1.3	1.3	1.2	0.9	0.6
0°层间剪切强度(MPa)	103	100	97	90	89
圆筒复合材料的物性					
弯曲破坏负荷(N)	1280	1230	1210	1150	990
扭曲强度(N·m·deg)	2830	2770	2500	2300	1790
压坏负荷(N)	710	680	660	490	510
恰贝冲击吸收能(J)	10.6	10.3	10.3	8.1	7.2

实施例 4

显示构成组份(B)使用 N,N-二甲基丙烯酰胺的例子

用捏合机混合下述原料而得到树脂组合物。

双酚 A 型环氧树脂 (“埃皮科特” 828、油化 Shell 环氧(株)制)	15 份
双酚 A 型环氧树脂 (“埃皮科特” 1001、油化 Shell 环氧(株)制)	30 份
四缩水甘油二胺二苯基甲烷 (“苏米埃坡” ELM434、住友化学工业(株)制)	10 份
双酚型环氧树脂 (“埃皮科特” YX4000H、油化 Shell 环氧(株)制)	45 份
二氯基二酰胺 (DICY7、油化 Shell 环氧(株)制)	5 份
3-(3, 4-二氯苯)-1, 1-二甲基尿素 (DCMU99、保土谷化学工业(株)制)	3 份
N,N-二甲基丙烯酰胺 (株)(兴人制)	5 份
聚乙烯缩甲醛 (“ビニレック” K、窒素(株)制)	7 份

利用该树脂组合物，按所述的方法制成树脂固化物、单向的复合材料、圆筒复合材料，测定其物性。测定结果示于表 2。

实施例 5

显示构成组份(B)不用实施例 4 中使用的 N,N-二甲基丙烯酰胺，而用丙酰胺的例子。

用捏合机混合下述原料而得到树脂组合物。

双酚 A 型环氧树脂 (“埃皮科特” 828、油化 Shell 环氧(株)制)	15 份
双酚 A 型环氧树脂 (“埃皮科特” 1001、油化 Shell 环氧(株)制)	30 份

四缩水甘油二胺二苯基甲烷	10 份
(“苏米埃坡” ELM434、住友化学工业(株)制)	
双酚型环氧树脂	45 份
(“埃皮科特” YX4000H、油化 Shell 环氧(株)制)	
二氯基二酰胺	5 份
(DICY7、油化 Shell 环氧(株)制)	
3-(3, 4-二氯苯)-1, 1-二甲基尿素	3 份
(DCMU99、保土谷化学工业(株)制)	
丙烯酰胺	5 份
(ナカライテスク(株)制)	
聚乙烯缩甲醛	7 份
(“ビニレック” K、窒素(株)制)	

利用该树脂组合物，按所述的方法，制成树脂固化物、单向的复合材料、圆筒复合材料，测定其物性。测定结果示于表 2。

实施例 6

显示构成组份(B)不用实施例 4 中使用的 N,N-二甲基丙烯酰胺，而使用丙烯酰吗啉的例子。

用捏合机混合下述原料得到树脂组合物。

双酚 A 型环氧树脂	15 份
(“埃皮科特” 828、油化 Shell 环氧(株)制)	
双酚 A 型环氧树脂	30 份
(“埃皮科特” 1001、油化 Shell 环氧(株)制)	
四缩水甘油二胺二苯基甲烷	10 份
(“苏米埃坡” ELM434、住友化学工业(株)制)	
双酚型环氧树脂	45 份
(“埃皮科特” YX4000H、油化 Shell 环氧(株)制)	
二氯基二酰胺	5 份
(DICY7、油化 Shell 环氧(株)制)	
3-(3, 4-二氯苯)-1, 1-二甲基尿素	3 份

(DCMU99、保土谷化学工业(株)制)

丙烯酰吗啉 5 份

((株)兴人制)

聚乙烯缩甲醛 7 份

(“ビニレック” K、室素(株)制)

利用该树脂组合物，按所述的方法，制成树脂固化物、单向的复合材料、圆筒复合材料，测定其物性。测定结果示于表 2。

实施例 7

用捏合机混合下述原料得到树脂组合物。

双酚 A 型环氧树脂 15 份

(“埃皮科特” 828、油化 Shell 环氧(株)制)

双酚 A 型环氧树脂 30 份

(“埃皮科特” 1001、油化 Shell 环氧(株)制)

四缩水甘油二胺二苯基甲烷 10 份

(“苏米埃坡” ELM434、住友化学工业(株)制)

双酚型环氧树脂 45 份

(“埃皮科特” YX4000H、油化 Shell 环氧(株)制)

二氯基二酰胺 5 份

(DICY7、油化 Shell 环氧(株)制)

3-(3, 4-二氯苯)-1, 1-二甲基尿素 3 份

(DCMU99、保土谷化学工业(株)制)

丙烯酰吗啉 3 份

((株)兴人制)

聚乙烯缩甲醛 7 份

(“ビニレック” K、室素(株)制)

利用该树脂组合物，按所述的方法，制成树脂固化物、单向的复合材料、圆筒复合材料，测定其物性。测定结果示于表 2。

实施例 8

显示构成组份(B)一起使用 N,N-二甲基丙酰胺和丙酰胺的例子。

用捏合机混合下述原料得到树脂组合物。

双酚 A 型环氧树脂	15 份
(“埃皮科特” 828、油化 Shell 环氧(株)制)	
双酚 A 型环氧树脂	30 份
(“埃皮科特” 1001、油化 Shell 环氧(株)制)	
四缩水甘油二胺二苯基甲烷	10 份
(“苏米埃坡” ELM434、住友化学工业(株)制)	
双酚型环氧树脂	45 份
(“埃皮科特” YX4000H、油化 Shell 环氧(株)制)	
二氯基二酰胺	5 份
(DICY7、油化 Shell 环氧(株)制)	
3-(3, 4-二氯苯)-1, 1-二甲基尿素	3 份
(DCMU99、保土谷化学工业(株)制)	
N, N-二甲基丙烯酰胺	3 份
((株)兴人制)	
丙烯酰胺	2 份
(ナカライテスク(株)制)	
聚乙烯缩甲醛	7 份
(“ビニレック” K、窒素(株)制)	

利用该树脂组合物，按所述的方法，制成树脂固化物、单向的复合材料、圆筒复合材料，测定其物性。测定结果示于表 2。

实施例 9

显示构成组份(B)不用实施例 4 中使用的 N,N-二甲基丙烯酰胺，而使用 N-羟基甲基丙烯酰胺的例子。

用捏合机混合下述原料得到树脂组合物。

双酚 A 型环氧树脂	15 份
(“埃皮科特” 828、油化 Shell 环氧(株)制)	
双酚 A 型环氧树脂	30 份
(“埃皮科特” 1001、油化 Shell 环氧(株)制)	

四缩水甘油二胺二苯基甲烷	10 份
(“苏米埃坡” ELM434、住友化学工业(株)制)	
双酚型环氧树脂	45 份
(“埃皮科特” YX4000H、油化 Shell 环氧(株)制)	
二氯基二酰胺	5 份
(DICY7、油化 Shell 环氧(株)制)	
3-(3, 4-二氯苯)-1, 1-二甲基尿素	3 份
(DCMU99、保土谷化学工业(株)制)	
N-羟基甲基丙烯酰胺	5 份
(日东化学工业(株)制)	
聚乙烯缩甲醛	7 份
(“ビニレック” K、窒素(株)制)	

利用该树脂组合物，按所述的方法，制成树脂固化物、单向的复合材料、圆筒复合材料，测定其物性。测定结果示于表 2。

实施例 10

显示构成组份(B)不用实施例 4 中使用的 N,N-二甲基丙酰胺，而使用 N-缩水甘油基邻苯二酰亚胺的例子。

用捏合机混合下述原料得到树脂组合物。

双酚 A 型环氧树脂	15 份
(“埃皮科特” 828、油化 Shell 环氧(株)制)	
双酚 A 型环氧树脂	30 份
(“埃皮科特” 1001、油化 Shell 环氧(株)制)	
四缩水甘油二胺二苯基甲烷	10 份
(“苏米埃坡” ELM434、住友化学工业(株)制)	
双酚型环氧树脂	45 份
(“埃皮科特” YX4000H、油化 Shell 环氧(株)制)	
二氯基二酰胺	5 份
(DICY7、油化 Shell 环氧(株)制)	
3-(3, 4-二氯苯)-1, 1-二甲基尿素	3 份

(DCMU99、保土谷化学工业(株)制)

N-缩水甘油基邻苯二酰亚胺 5 份

“デナコ-ル”(ナガセ化学工业(株)制)

聚乙烯缩甲醛 7 份

(“ビニレック”K、窒素(株)制)

利用该树脂组合物,按所述的方法,制成树脂固化物、单向的复合材料、圆筒复合材料,测定其物性。测定结果示于表 2。

实施例 11

显示构成组份(B)不用实施例 4 中使用的 N,N-二甲基丙酰胺,而使用对羟基苯基乙酰胺的例子。

用捏合机混合下述原料得到树脂组合物。

双酚 A 型环氧树脂 15 份

(“埃皮科特”828、油化 Shell 环氧(株)制)

双酚 A 型环氧树脂 30 份

(“埃皮科特”1001、油化 Shell 环氧(株)制)

四缩水甘油二胺二苯基甲烷 10 份

(“苏米埃坡”ELM434、住友化学工业(株)制)

双酚型环氧树脂 45 份

(“埃皮科特”YX4000H、油化 Shell 环氧(株)制)

二氯基二酰胺 5 份

(DICY7、油化 Shell 环氧(株)制)

3-(3, 4-二氯苯)-1, 1-二甲基尿素 3 份

(DCMU99、保土谷化学工业(株)制)

对羟基苯基乙酰胺 5 份

(大冢化学工业(株)制)

聚乙烯缩甲醛 7 份

(“ビニレック”K、窒素(株)制)

利用该树脂组合物,按所述的方法,制成树脂固化物、单向的复合材料、圆筒复合材料,测定其物性。测定结果示于表 2。

比较例 3

显示使用从实施例 4-11 的树脂组合物中除去构成组份(C)的成分组成的树脂组合物的例子。

用捏合机混合下述原料得到树脂组合物。

双酚 A 型环氧树脂 (“埃皮科特” 828、油化 Shell 环氧(株)制)	15 份
双酚 A 型环氧树脂 (“埃皮科特” 1001、油化 Shell 环氧(株)制)	30 份
四缩水甘油二胺二苯基甲烷 (“苏米埃坡” ELM434、住友化学工业(株)制)	10 份
双酚型环氧树脂 (“埃皮科特” YX4000H、油化 Shell 环氧(株)制)	45 份
二氰基二酰胺 (DICY7、油化 Shell 环氧(株)制)	5 份
3-(3, 4-二氯苯)-1, 1-二甲基尿素 (DCMU99、保土谷化学工业(株)制)	3 份
聚乙烯缩甲醛 (“ビニレック” K、窒素(株)制)	7 份

利用该树脂组合物，按所述的方法，制成树脂固化物、单向的复合材料、圆筒复合材料，测定其物性。测定结果示于表 2。单向的复合材料的 0°压缩强度、90°拉伸强度、90°拉伸长度、0°层间剪切强度、圆筒复合材料的弯曲破坏负重、拧强、压坏负荷、恰贝冲击吸收能量均比实施例 4-11 差。

比较例 4

显示不用实施例 4-11 的构成组份(B)使用含有不合和环氧树脂或硬化剂反应的官能团的酰胺键的化合物(N-辛基吡咯烷酮)的例子。

用捏合机混合下述原料得到树脂组合物。

双酚 A 型环氧树脂 (“埃皮科特” 828、油化 Shell 环氧(株)制)	15 份
--------------------------------------------	------

双酚 A 型环氧树脂	30 份
(“埃皮科特” 1001、油化 Shell 环氧(株)制)	
四缩水甘油二胺二苯基甲烷	10 份
(“苏米埃坡” ELM434、住友化学工业(株)制)	
双酚型环氧树脂	45 份
(“埃皮科特” YX4000H、油化 Shell 环氧(株)制)	
二氰基二酰胺	5 份
(DICY7、油化 Shell 环氧(株)制)	
3-(3, 4-二氯苯)-1, 1-二甲基尿素	3 份
(DCMU99、保土谷化学工业(株)制)	
N-辛基吡咯烷酮	5 份
(Aldrich 化学公司制)	
聚乙烯缩甲醛	7 份
(“ビニレック” K、窒素(株)制)	

利用该树脂组合物，按所述的方法，制成树脂固化物、单向的复合材料，测定其物性。测定结果示于表 2。树脂固化物的弯曲弹性模量、拉伸长度、单向的复合材料的 0°压缩强度、90°拉伸强度、90°拉伸长度、0°层间剪切强度、圆筒复合材料的弯曲破坏负重、拧强、压坏负荷、恰贝冲击吸收能量均比实施例 4-11 差。

表 2

	实施例 4	实施例 5	实施例 6
构成组份(A)			
“埃皮科特” 828	1 5	1 5	1 5
“埃皮科特” 1001	3 0	3 0	3 0
“埃皮科龙” 152	—	—	—
“苏米埃坡” ELM434	1 0	1 0	1 0
“埃皮科特” YX4000H	4 5	4 5	4 5
构成组份(B)			
二氯基二酰胺	5	5	5
(固化助剂)			
3-(3,4-二氯苯基)-1,1-二甲基尿素	3	3	3
构成组份(C)			
N,N-二甲基丙烯酰胺	5	—	—
丙烯酰胺	—	5	—
丙烯酰吗啉	—	—	5
N-羟基甲基丙烯酰胺	—	—	—
N-缩水甘油基邻苯二酰亚胺	—	—	—
对羟基苯基乙酰胺	—	—	—
含有不具有反应性官能团的酰胺键的化合物			
N-辛基吡咯烷酮	—	—	—
热塑性树脂(聚乙烯缩甲醛)			
“ビニレック” K	7	7	7
树脂的复粘性率(Pa·s)	3.6×10^4	5.0×10^4	3.9×10^4
树脂固化物的物性			
弯曲弹性模量(GPa)	3. 7	3. 7	3. 7
拉伸长度(%)	10. 7	9. 5	10. 4
单向复合材料的物性			
0°压缩强度(MPa)	1 9 1 0	1 8 9 0	1 9 0 0
90°拉伸强度(MPa)	9 5	8 9	9 3
90°拉伸长度(%)	1. 3	1. 1	1. 2
0°层间剪切强度(MPa)	1 0 1	9 9	9 7
圆筒复合材料的物性			
弯曲破坏负荷(N)	1 3 4 0	1 2 7 0	1 3 4 0
扭曲强度(N·m·deg)	2 9 7 0	2 9 0 0	2 9 5 0
压坏负荷(N)	7 0 0	6 8 0	7 1 0
恰贝冲击吸收能(J)	1 1. 9	10. 5	11. 8

表 2(续)

实施例 7	实施例 8	实施例 9	实施例 10	实施例 11	比较例 3	比较例 4
1 5 3 0 — 1 0 4 5	1 5 3 0 — 1 0 4 5	1 5 3 0 — 1 0 4 5	1 5 3 0 — 1 0 4 5	1 5 3 0 — 1 0 4 5	1 5 3 0 — 1 0 4 5	1 5 3 0 — 1 0 4 5
5 3	5 3	5 3	5 3	5 3	5 3	5 3
— — 3 — — —	3 2 — — — —	— — — 5 — —	— — — — 5 —	— — — — — 5	— — — — — —	— — — — — —
—	—	—	—	—	—	5
7	7	7	7	7	7	7
5.5×10^4	3.7×10^4	2.1×10^4	6.9×10^4	1.3×10^5	7.2×10^4	2.4×10^4
3. 6 1 0. 5	3. 7 1 0. 4	3. 6 9. 8	3. 6 9. 0	3. 6 9. 6	3. 4 1 0. 2	3. 1 5. 9
1 8 8 0 9 0 1. 1 9 4	1 9 1 0 9 3 1. 2 1 0 0	1 8 9 0 9 1 1. 1 9 9	1 8 8 0 8 7 1. 1 9 8	1 8 7 0 8 9 1. 1 9 8	1 8 0 0 8 4 0. 9 8 9	1 6 4 0 6 5 0. 6 8 8
1 2 6 0 2 7 1 0 6 8 0 1 0. 3	1 3 3 0 2 9 1 0 6 9 0 1 1. 5	1 2 8 0 2 7 7 0 6 7 0 1 0. 5	1 2 5 0 2 8 0 0 6 6 0 1 0. 2	1 2 7 0 2 8 2 0 6 7 0 1 0. 7	1 1 8 0 2 4 0 0 4 5 0 8. 5	1 0 0 0 1 8 0 0 5 0 0 6. 5

实施例 12-18、比较例中的树脂组合物的制作、单向复合材料的成型、单向材料的 0°弯曲强度、界面剪切强度的测定通过以下方法进行。

(1)树脂组合物的制作和粘度测定

在 60℃ 加热混合除热分解性聚合引发剂、促进剂之外的成分使其成为均匀的液体。使其冷却到 25℃ 后，混合热分解性聚合引发剂、促进剂，得到树脂组合物。

树脂组合物的粘度利用 B 型粘度剂(东京计器制)，在 25℃ 下测定 6rpm 和 60rpm 时的粘度。

(2)单向复合材料的成型

首先，如图 2 所示将脱模纸 2 粘贴在滚绕鼓(drum wind)装置的鼓(drum)上，卷绕碳纤维股线 3(T700SC-12k-50c、东丽(株)制)。卷绕宽度设为 80mm、纤维目付 540g/m²。

然后，该股线卷绕体的外圆周上以 35cm 间隔涂上氨基丙烯酸酯树脂类快速粘接剂 4、含浸并硬化。在涂布有粘接剂部分加入缝隙 5，从鼓 1 上取下，得到两端部分用固定的碳纤维单向片材。

然后，撕下脱模纸 2，在 4 张碳纤维单向片材的端部涂上环氧树脂粘接剂后，将片材重叠，使其端部相互粘接。粘接剂硬化后，如图 3 所示将片材 6 的端部固定在框架的固定夹头 7 及可动夹头 8 上，用旋钮使可动夹头动作，对片材施加张力。将受到张力的片材 6 设置在下金属模 11 的凹部(宽 80mm、长 200mm)，注入乙烯酯树脂组合物，在减压下含浸树脂。其后，设置厚度 2mm 的隔离杆 12 和下金属模型 13，利用压机以 3MPa 面压加压，在该状态下在 25℃ 保持 24 小时使其硬化，得到厚 2mm 的单向复合材料。该单向复合材料的纤维体积含有率为 60%。

然后，从金属模型中取出单向复合材料，在 120℃ 加热 2 小时，进行后硬化。

(3)0°弯曲强度测定

从单向复合材料中切取宽 12.7mm、长 85mm 的试验片，在下述条件下进行 3 点弯曲试验测定弯曲强度。

- 支点间距离:64mm
- 负荷速度: 2.0mm/分
- 压子直径: 上侧 10mm、下侧 4mm
- 测定温度: 25℃

(4)层间剪切强度测定

从单向复合材料中切取宽 6mm、长 20mm 的试验片，在下述条件下进行 3 点弯曲试验测定层间剪切强度。

- 支点间距离:10mm
- 负荷速度: 1.3mm/分
- 压子直径: 上侧 10mm、下侧 4mm
- 测定温度: 25℃

实施例 12

显示构成组份(B)使用丙酰胺的例子。

混合下述原料得到乙烯酯树脂组合物。

双酚 A 二缩水甘油醚甲基丙烯酸加成物 (“环氧酯” 3000M、共荣社化学(株)制)	60.0 份
苯乙烯 (ナカライテスコ(株)制)	30.0 份
丙烯酰胺 (ナカライテスコ(株)制)	10.0 份
热分解性聚合引发剂 (“パ-キュア” VL 日本油脂(株)制)	1.5 份
环烷酸钴 (“リゴラク” 钴 N、昭和高分子(株)制)	0.5 份

树脂组合物的粘度 6rpm 下为 0.30Pa·s, 60rpm 下为 0.15Pa·s.

利用该树脂组合物，按所述的方法，制成单向的复合材料，测定其 0°弯曲强度、层间剪切强度。测定结果如下。

0°弯曲强度: 1830MPa

层间剪切强度:85.5Mpa

实施例 13

显示构成组份(B)使用 N,N-二甲基丙酰胺的例子。

混合下述原料得到乙烯酯树脂组合物。

双酚 A 二缩水甘油醚甲基丙烯酸加成物 (“环氧酯” 3000M、共荣社化学(株)制)	60.0 份
苯乙烯 (ナカライテスコ(株)制)	30.0 份
N, N-二甲基丙酰胺 ((株)兴人制)	10.0 份
热分解性聚合引发剂 (“バ-キュア” VL 日本油脂(株)制)	1.5 份
环烷酸钴 (“リゴラック” 钴 N、昭和高分子(株)制)	0.5 份

树脂组合物的粘度在 6rpm 下为 0.060Pa·s、在 60rpm 下为 0.0610Pa·s。

利用该树脂组合物，按所述的方法，制成单向的复合材料，测定其 0°弯曲强度、层间剪切强度。测定结果如下。

0°弯曲强度: 1890MPa

层间剪切强度:86.5MPa

实施例 14

显示构成组份(B)使用丙烯酰吗啉的例子。

混合下述原料得到乙烯酯树脂组合物。

双酚 A 二缩水甘油醚甲基丙烯酸加成物 (“环氧酯” 3000M、共荣社化学(株)制)	60.0 份
苯乙烯 (ナカライテスコ(株)制)	30.0 份
丙烯酰吗啉 ((株)兴人制)	100.份
热分解性聚合引发剂	1.5 份



(“パ-キュア” VL 日本油脂(株)制)

环烷酸钴

0.5 份

(“リゴラック” 钴 N、昭和高分子(株)制)

树脂组合物的粘度在 6rpm 下为 0.11Pa·s、在 60rpm 下为 0.11Pa·s.

利用该树脂组合物, 按所述的方法, 制成单向的复合材料, 测定其 0°弯曲强度、层间剪切强度。测定结果如下。

0°弯曲强度: 1800MPa

层间剪切强度:84.2Mpa

实施例 15

显示构成组份(B)使用 N-乙烯吡咯烷酮的例子。

混合下述原料得到乙烯酯树脂组合物。

双酚 A 二缩水甘油醚甲基丙烯酸加成物

60.0 份

(“环氧酯” 3000M、共荣社化学(株)制)

苯乙烯

30.0 份

(ナカライテスコ(株)制)

N-乙烯吡咯烷酮

10.0 份

(ナカライテスコ(株)制)

热分解性聚合引发剂

1.5 份

(“パ-キュア” VL 日本油脂(株)制)

环烷酸钴

0.5 份

(“リゴラック” 钴 N、昭和高分子(株)制)

树脂组合物的粘度在 6rpm 下为 0.070Pa·s、在 60rpm 下为 0.073Pa·s.

利用该树脂组合物, 按所述的方法, 制成单向的复合材料, 测定其 0°弯曲强度、层间剪切强度。测定结果如下。

0°弯曲强度: 1760MPa

层间剪切强度:81.5Mpa

实施例 16

显示构成组份(B)使用 N-甲氧基甲基丙烯酰胺的例子。

混合下述原料得到乙烯酯树脂组合物。

双酚 A 二缩水甘油醚甲基丙烯酸加成物 (“环氧酯” 3000M、共荣社化学(株)制)	60.0 份
苯乙烯 (ナカライテスコ(株)制)	30.0 份
N-甲氧基甲基丙烯酰胺 (日东化学工业(株)制)	10.0 份
热分解性聚合引发剂 (“パ-キユア” VL 日本油脂(株)制)	1.5 份
环烷酸钴 (“リゴラック” 钴 N、昭和高分子(株)制)	0.5 份

树脂组合物的粘度在 6rpm 下为 0.10Pa·s、在 60rpm 下为 0.10Pa·s。

利用该树脂组合物，按所述的方法，制成单向的复合材料，测定其 0°弯曲强度、层间剪切强度。测定结果如下。

0°弯曲强度：1750MPa

层间剪切强度：80.8MPa

实施例 17

显示构成组份(B)使用 N-异丙基丙烯酰胺的例子。

混合下述原料得到乙烯酯树脂组合物。

双酚 A 二缩水甘油醚甲基丙烯酸加成物 (“环氧酯” 3000M、共荣社化学(株)制)	60.0 份
苯乙烯 (ナカライテスコ(株)制)	30.0 份
N-异丙基丙烯酰胺 ((株)兴人制)	10.0 份
热分解性聚合引发剂 (“パ-キユア” VL 日本油脂(株)制)	1.5 份
环烷酸钴 (“リゴラック” 钴 N、昭和高分子(株)制)	0.5 份

利用该树脂组合物，按所述的方法，制成单向的复合材料，测定其0°弯曲强度、层间剪切强度，测定结果如下。

0°弯曲强度: 1810MPa

层间剪切强度:84.2MPa

实施例 18

显示构成组份(B)使用 N-二甲基丙烯酰胺的例子。

混合下述原料得到乙烯酯树脂组合物。

双酚 A 二缩水甘油醚甲基丙烯酸加成物 60.0 份

(“环氧酯” 3000M、共荣社化学(株)制)

苯乙烯	30.0 份
-----	--------

(ナカライテスコ(株)制)

N, N-二甲基丙烯酰胺	10.0 份
--------------	--------

(株)兴人制)

热分解性聚合引发剂 1.5 份

(“パ-キユア” VL 日本油脂(株)制)

环烷酸钴	0.5 份
------	-------

(“リゴラック” 钴 N、昭和高分子(株)制)

树脂组合物的粘度在 6rpm 下为 0.72Pa.s、在 60rpm 下为 0.74Pa.s.

利用该树脂组合物，按所述的方法，制成单向的复合材料，测定其0°弯曲强度、层间剪切强度。测定结果如下。

0°弯曲强度: 1830MPa

层间剪切强度:85.7MPa

比较例 8

显示不使用构成组份(B)的例子.

混合下述原料得到乙烯酯树脂组合物。

双酚 A 二缩水甘油醚甲基丙烯酸加成物 60.0 份

(“环氧酯” 3000M、共荣社化学(株)制)

苯乙烯 40.0 份

(ナカライテスコ(株)制)

热分解性聚合引发剂

1.5 份

(“パキユア” VL 日本油脂(株)制)

环烷酸钴

0.5 份

(“リゴラック” 钴 N、昭和高分子(株)制)

树脂组合物的粘度在 6rpm 下为 0.045Pa·s、在 60rpm 下为 0.04774Pa·s。

利用该树脂组合物，按所述的方法，制成单向的复合材料，测定其 0°弯曲强度、层间剪切强度。测定结果如下。

0°弯曲强度: 1640MPa

层间剪切强度:77.0Mpa

正如该结果所表明，只能得到 0°弯曲强度、层间剪切强度比实施例 1-8 明显低的复合材料。

产业上利用的可能性

根据本发明可以制得和固化物的强化纤维粘接性及固化物的弹性模量优良的热固性树脂组合物，用其可以得到 0°压缩强度、90°拉伸强度、层间剪切强度优良、抗冲击性优良的纤维强化复合材料。

说明书附图

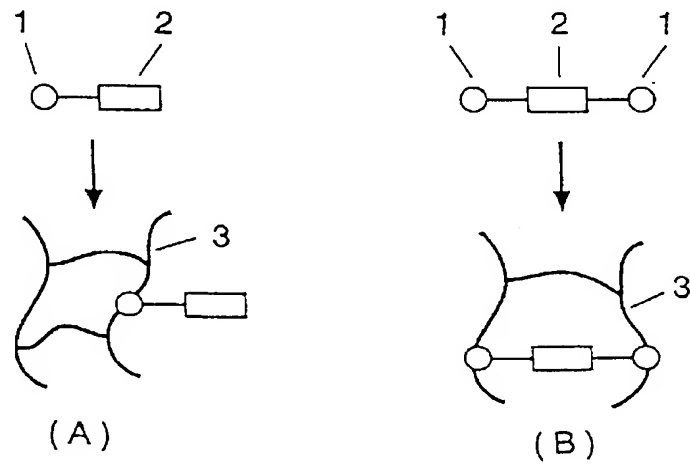


图 1

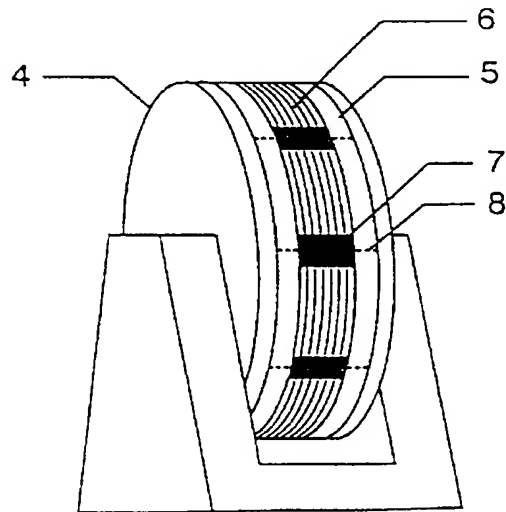


图 2

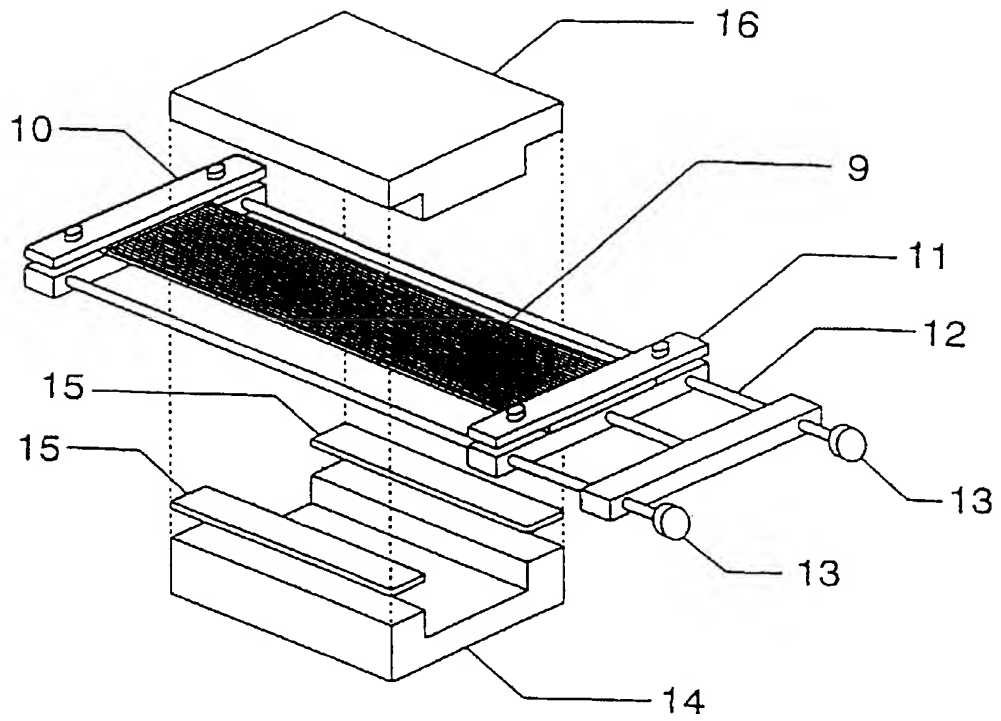


图 3